

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

Offenlegungsschrift [®] DE 40 29 654 A 1

(5) Int. Cl.5:

C 07 D 239/52

C 07 D 401/12 A 01 N 43/54





DEUTSCHES

PATENTAMT

(21) Aktenzeichen:

P 40 29 654.7

Anmeldetag:

55:04,63:02, 41:08,37:06,37:36,43:88,29:00,43:10,43:66,31:04,47:34,43:80,47:06,37:48

19. 9.90

(43) Offenlegungstag:

2. 4.92

// (C07D 495/04,239:34)C07D 335:00 (C07D 401/12,213:61)C07D 239:30 (A01N 43/54,57:10)A01N 47:10,53:00,37:52.

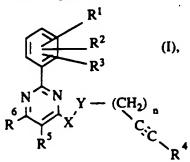
(71) Anmelder:

Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

Minn, Klemens, Dr., 6234 Hattersheim, DE; Braun, Peter, Dr., 6500 Mainz, DE; Sachse, Burkhard, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Wicke, Heinrich, Dr., 6239 Eppstein, DE



- Fungizide
- Verbindungen der Formel I



R¹, R², R³ = unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor,

Brom, Nitro oder $(C_1-C_4)Alkoxy$, R^4 = Wasserstoff, Jod, Brom, $(C_1-C_4)Alkyl$, Dialkylamino- $(C_1-C_4)alkyl$, Phenyl- $(C_1-C_4)alkyl$ - $(C_1-C_4)alkyl$, im Phenylteil (Heteroaromat) durch Halogen, $(C_1-C_4)Al-kyl$, im Phenylteil (Heteroaromat) kyl, (C₁-C₄)Alkoxy oder Perhalo-(C₁-C₄)alkyl gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridinyl,

 $\begin{array}{lll} R^5 = & \text{Halogen, } (C_1\text{-}C_4)\text{Alkyl, } (C_1\text{-}C_4)\text{Alkoxy, } \text{Phenyl-} (C_1\text{-}C_4)\text{alkoxy, } \\ & (C_1\text{-}C_4)\text{Alkinyloxy, } & (C_1\text{-}C_4)\text{Alkylmercapto} & \text{oder} \end{array}$ (C₁-C₄)Alkinyloxy,

 $(C_1-C_4)Alkylsulfonyl,$ $R^6 = Wasserstoff, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy-(C_1-C_4)alkyl,$

oder (C₁-C₂)Alkoxycarbonyl, R⁵ und R⁸ gegebenenfalls zusammen einen Teil eines gesättigten oder ungesättigten Cyclus mit 5 oder 6 Ringgliedern, bei dem ein Kohlenstoff durch ein S substituiert sein kann,

X = C = 0, O oder NH,

Y = O oder NH, wenn X = C=O ist,

Y = entfällt, wenn X = O oder NH ist und

n = eine Zahl von 0 bis 2 bedeuten,

besitzen vorteilhafte Eigenschaften bei der Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere von Schadpilzen. Ferner werden Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I beschrieben.

PCI

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵: C07D 239/52, 239/46, 239/34 C07D 239/30, 239/91, 239/94 C07D 495/04

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 92/05159

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

2. April 1992 (02.04.92)

(T)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP91/01790

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. September 1991 (19.09.91)

19.

(30) Prioritätsdaten:

P 40 29 654.7

19. September 1990 (19.09.90) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HO-ECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MINN, Klemens [DE/DE]; Rossertstraße 61, D-6234 Hattersheim am Main (DE). BRAUN, Peter [DE/DE]; Pfarrer-Dorn-Straße 13, D-6500 Mainz (DE). SACHSE, Burkhard [DE/DE]; An der Ziegelei 30, D-6233 Kelkheim (DE). WICKE, Heinrich [DE/DE]; Schillerstraße 3, D-6239 Eppstein (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELL-SCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Posifach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: 2-PHENYL-PYRIMIDINES, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AGENTS CONTAINING THE SAME AND THEIR USE AS FUNGICIDES

(54) Bezeichnung: 2-PHENYL-PYRIMIDINE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG, SIE ENTHALTENE MITTEL
UND IHRE VERWENDUNG ALS FUNGIZIDE
R¹

(57) Abstract

Compounds have formula (I), in which R^1 , R^2 , R^3 represent independently from each other hydrogen, chlorine, bromine, nitro or (C_1-C_4) alkoxy; R^4 represents hydrogen, iodine, bromine, (C_1-C_4) alkyl, dialkylamino- (C_1-C_4) alkyl, phenyl- (C_1-C_4) alkyl (C_1-C_4) alkyl, phenyl or pyridinyl eventually substituted in the phenyl (heteroaromatic) moiety by halogen, (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) alkoxy or perhalo- (C_1-C_4) alkyl; R^5 represents halogen, (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) alkoxy, phenyl- (C_1-C_4) alkoxy, (C_1-C_4) alkoxy, (C_1-C_4) alkylsulfonyl; R^6 represents hydrogen, (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) alkoxy- (C_1-C_4) alkyl or (C_1-C_4) alkoxy-carbonyl; R^5 and R^6 if necessary form together a saturated or insaturated ring moiety with 5 or 6 members, in which a carbon can be substituted by an S; X represents C=0 or NH; Y represents O or NH when X represents C=0; Y is absent when X represents O or NH; and n is a number from 0 to 2. These compounds have advantageous pesticide properties, in particular against fungus pests. A process for producing compounds having formula (I) is also disclosed.

(57) Zusammenfassung

Verbindungen der Formel (I), worin R^1 , R^2 , R^3 = unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro oder (C_1-C_4) Alkoxy, R^4 = Wasserstoff, Jod, Brom, (C_1-C_4) Alkyl, Dialkylamino- (C_1-C_4) alkyl, Phenyl- (C_1-C_4) alkyl- (C_1-C_4) alkyl-lamino- (C_1-C_4) alkyl, im Phenylteil (Heteroaromat) durch Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy oder Perhalo- (C_1-C_4) alkyl gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridinyl, R^5 = Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, Phenyl- (C_1-C_4) Alkylmercapto oder (C_1-C_4) Alkylsulfonyl, R^6 = Wasserstoff, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy- (C_1-C_4) Alkyl oder (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl, R^5 und R^6 gegebenenfalls zusammen einen Teil eines gesättigten oder ungesättigten Cyclus mit 5 oder 6 Ringgliedern, bei dem ein Kohlenstoff durch ein S substituiert sein kann, X = C = O, O oder NH, Y = O oder NH, wenn X = C = O ist, Y = entfällt, wenn X = O oder NH ist und $Y = C_1$ ist $Y = C_2$ bedeuten, besitzen vorteilhafte Eigenschaften bei der Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere von Schadpilzen. Ferner werden Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) beschrieben.

Beschreibung

Anwendungen von 2-Phenyl-pyrimidinen im Agrarsektor sind beschrieben (z. B. EP 1 36 976, DE 27 34 827, EP 3 23 757, EP 1 12 280, JP 61/0 12 206). Man findet aber nur wenige Hinweise auf fungizide Wirkung bei dieser Substanzklasse (Yakugaku Zasshi, 109 (7) (1989), 464-473; EP 3 23 757, DD 2 46 295, DD 2 38 791, DE 18 00 709).

Es wurden 2-Phenylpyrimidin-Derivate gefunden, die vorteilhafte Wirkungen bei der Bekämpfung eines breiten Spektrums phytopatogener Pilze, insbesondere bei niedrigen Dosierungen, aufweisen und keine Schädigung der Nutzpflanzen verursachen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der Formel

10

15

25

R1, R2, R3 = unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Thiocyano, $(C_1-C_4)Alkyl$, Cyano- $(C_1-C_4)alkyl$, $(C_1-C_4)Alkoxy$, $(C_1-C_4)Alkylamino$, $(C_1-C_4)Dialkylamino$, $(C_1-C_4)Al-C_4$ kylcarbonylamino, Halo- $(C_1 - C_4)$ alkyl, Hydroxy- $(C_1 - C_4)$ alkyl, Dihydroxy- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_1 - C_4)$ alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, Halo (C_1-C_4) alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio, Halo- (C_1-C_4) alkylthio, Halo- (C_1-C_4) alkylthio- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio- (C_1-C_4) alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, (C_1-C_4) Alkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Dialkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_9) Cycloalkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_9) Cycloalkyl, (C_3-C_9) Cycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_9) Heterocycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch $(C_1 - C_4)$ Alkyl substituiert sein können, $(C_1 - C_4)$ Alkoxycarbonyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_1 - C_4)$ Alkyllaminocarbonyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_1 - C_4)$ Dialkylaminocarbonyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_1 - C_4)$ Alkylcarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Haloalkylcarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Alkoxycarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Haloalkoxycarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Alkylthiocarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Haloalkylthiocarbonyl, Aminocarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Alkylaminocarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Haloalkylaminocarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylketo- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyloxycarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, Phenylmercapto- $(C_1 - C_4)$ alkyl, Phenylamino- $(C_1 - C_4)$ alkyl, Phenoxyphenyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Ester, $(C_1-C_4)Alkyl$, $(C_1-C_4)Alkoxy$, (C_1-C_4) Alkylthio, (C_1-C_4) Haloalkyl, (C_1-C_4) Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann, und Halo in den Substituenten ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten kann, R¹, R² und/oder R³ gegebenenfalls zusammen einen gesättigten, teilweise ungesättigten oder aromatischen Carbocyclus oder Heterocyclus mit den Heteroatomen O, N, S, Si oder P mit 4 bis 10 Ringgliedern, R^4 = Wasserstoff, Halogen, $(C_1-C_4)Alkyl$, Hydroxy- $(C_1-C_4)alkyl$, Dihydroxy- $(C_1-C_4)alkyl$, Cyano- $\begin{array}{lll} (C_1-C_4)alkyl, & Halo-(C_1-C_4)alkyl, & (C_1-C_4)Alkoxy-(C_1-C_4)alkyl, & Halo(C_1-C_4)alkoxy-(C_1-C_4)alkyl, & (C_1-C_4)alkyl, & (C_1-C_4)alkyl,$

 (C_1-C_4) alkyl, Halo- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, Halo (C_1-C_4) alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_9) Cycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_9) Cycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_9) Heterocycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch (C_1-C_4) alkyl, substituiert sein können, (C_1-C_4) alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) alkyl-minocarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) alkyl-minocarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) alkyl-minocarbonyl- (C_1-C_4) alkyl-minocarbonyl, (C_1-C_4) alkyl-minocarbonyl-mino

 (C_1-C_4) Alkylthio, Halo- (C_1-C_4) alkylthio, Halo- (C_1-C_4) alkylthio- (C_1-C_4) alkylt kyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, (C_1-C_4) Alkylamino, (C_1-C_4) Dialkylamino, (C_3-C_9) Cycloalkylamino, (C_1-C_4) Alkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Dialkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_9) Cycloalkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_9) Cycloalkyl, (C_3-C_9) Cycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_9) Heterocycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch (C₁-C₄)Alkyl substituiert sein können, (C₁-C₄)Alkoxycarbonyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, (C_1-C_4) Alkylaminocarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Dialkylaminocarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylcarbonyl, (C_1-C_4) Haloalkylcarbonyl, (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4) Haloalkoxycarbonyl, (C_1-C_4) Alkylthiocarbonyl, (C_1-C_4) Alkylthiocarbonyl, (C_1-C_4) Alkylaminocarbonyl, (C₁-C₄)Haloalkylaminocarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl- $(C_1 - C_4)$ alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylketo- $(C_1 - C_4)$ alkyl, Phenyloxycarbonyl-(C₁-C₄)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylamino-(C₁-C₄)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyphenyl-(C1-C4)alkyl, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Ester, $(C_1-C_4)Alkyl$, $(C_1-C_4)Alkoxy$, $(C_1-C_4)Alkyl$ thio, $(C_1-C_4)Haloalkyl$. (C₁-C₄)Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann, und Halo in den Substituenten ein- oder mehrfach durch Halogenatome bedeuten kann, R^6 = Wasserstoff, Halogen, $(C_1 - C_4)Alkyl$, Hydroxy- $(C_1 - C_4)alkyl$, Dihydroxy- $(C_1 - C_4)alkyl$, Cyano- (C_1-C_4) alkyl, Halo- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, Halo- (C_1-C_4) alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio, Halo- (C_1-C_4) Alkylthio- (C_1-C_4) kyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, (C_1-C_4) Alkylamino-, (C_1-C_4) Dialkylamino, (C_3-C_9) Cycloalkylamino, (C_1-C_4) Alkylamino- $(C_1-C_4$ kyl, (C_3-C_9) Cycloalkyl, (C_3-C_9) Cycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_9) Heterocycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch (C₁-C₄)Alkyl substituiert sein können, (C₁-C₄)Alkoxycarbonyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, (C_1-C_4) Alkylaminocarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, $(C_1 - C_4)$ Dialkylaminocarbonyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_1 - C_4)$ Alkylcarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Haloalkylcarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Alkyloxycarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Haloalkyloxycarbonyl, (C_1-C_4) Alkylthiocarbonyl, (C_1-C_4) Haloalkylthiocarbonyl, Aminocarbonyl, (C_1-C_4) Alkylaminocarbonyl, (C₁-C₄)Haloalkylaminocarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylketo-(C1-C4)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyloxycarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-(C₁-C₄)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylmercapto-(C₁-C₄)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylamino- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyphenyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylmercapto- $(C_1 - C_4)$ alkyl, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Ester, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann, und Halo in den Substituenten ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten kann, R⁵ und R⁶ gegebenenfalls zusammen einen gesättigten, teilweise ungesättigten oder aromatischen Carbocyclus oder Heterocyclus mit den Heteroatomen O, N, S, Si oder P mit 4 bis 10 Ringgliedern, $X = O, S, NH, N-(C_1-C_4)Alkyl, C=O, C=S oder CR^7R^8$ R^7 , R^8 = unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, $(C_1 - C_4)$ Alkyl oder $(C_1 - C_4)$ Alkoxy, Y = O, NH, N- $(C_1 - C_4)$ Alkyl oder CR⁹R¹⁰, wenn X = C = O, C = S oder CR⁷R⁸ bedeutet, oder CR⁹R¹⁰ oder entfällt, wenn X = 0, S, NH oder N- $(C_1 - C_4)$ Alkyl bedeutet, R^9 , R^{10} = unabhängig voneinander Wasserstoff, $(C_1 - C_9)$ Alkyl, Cyano- $(C_1 - C_4)$ alkyl, Halo- $(C_1 - C_4)$ alkyl, Hy $droxy-(C_1-C_4)alkyl, \ Dihydroxy-(C_1-C_4)alkyl, \ (C_1-C_4)Alkoxy-(C_1-C_4)alkyl, \ Halo(C_1-C_4)alkoxy-(C_1-C_4)alkyl, \ Halo(C_1-C_4)alkyl, \ Halo(C$ kyl, Halo- (C_1-C_4) alkylthio- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio- (C_1-C_4) alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, (C_1-C_4) Alkylamino- (C_1-C_4) Alkylamino- (C_1-C_4) Blkyl, (C_3-C_6) Cycloalkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_6) Cycloalkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_6) Cycloalkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_6) Cycloalkylamino- (C_1-C_4) alkyl kyl, $(C_3 - C_9)$ Cycloalkyl, $(C_3 - C_9)$ Cycloalkyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_3 - C_9)$ Heterocycloalkyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch (C1-C4)Alkyl substituiert sein können, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-(C₁-C₄)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylamino- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyphenyl-(C1-C4)alkyl, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Ester, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann, und mit Halo in den Substituenten ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten kann, R9 und R10 gegebenenfalls zusammen einen gesättigten oder teilweise ungesättigten Carbocyclus oder Heterocyclus mit den Heteroatomen O, N, S, Si oder P mit 4 bis 10 Ringgliedern und 55 n = eine Zahl von 0 bis 8 bedeuten, sowie deren Säureadditionssalze. In Formel I bedeutet R¹, R², R³ bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Thiocyano, $(C_1-C_4)Alkyl$, Cyano- $(C_1-C_4)Alkyl$, $(C_1-C_4)Alkoxy$, $(C_1-C_4)Alkylamino$, $(C_1-C_4)Dialkylamino$, Halo- (C_1-C_4) alkyl, Hydroxy (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy (C_1-C_4) alkyl, Halo (C_1-C_4) alkoxy (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio, Halo- (C_1-C_4) alkylthio, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, (C_1-C_4) Alkylamino- (C_1-C_4) alkylthio, Halo- (C_1-C_4) alkylt (C_1-C_4) Dialkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_5) Cycloalkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_5) Cycloalkyl, (C_3-C_9) Heterocycloalkyl- (C_1-C_4) alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch (C_1-C_4) Alkyl substituiert sein können, (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylaminocarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylcarbonyl, (C_1-C_4) Alkylcarbonyl, (C_1-C_4) Alkylcarbonyl, gegebenenfalls

substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy- $(C_1 - C_4)$ alkyl, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Ester,

- (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkylthio, (C_1-C_4) Haloalkyl, (C_1-C_4) Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann.
- R¹, R² und/oder R³ können zusammen einen gesättigten, teilweise ungesättigten oder aromatischen Carbocyclus oder Heterocyclus mit den Heteroatomen O, N oder S mit 4 bis 10 Ringgliedern bilden.
- 5 R¹, R², R³ sind insbesondere unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro oder (C₁-C₄)Alkoxy, besonders bevorzugt Wasserstoff, Chlor, Brom oder OCH₃.
 - R⁴ bedeutet bevorzugt Wasserstoff, Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, Hydroxy- (C_1-C_4) alkyl, Dihydroxy- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio, Perhalo- (C_1-C_4) alkylthio, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, (C_1-C_4) Alkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_9) Cycloalkylamino- (C_1-C_4) Alkyl, (C_3-C_9) Cycloalkyl
- kyl, (C₃-C₉)Cycloalkyl-(C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₉)Heterocycloalkyl-(C₁-C₄)alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch (C₁-C₄)Alkyl substituiert sein können, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituierter 5- oder 6gliedriger Heteroaromat, beispielsweise Pyrimidin, Pyridin oder Thiophen, gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonyl, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylring (Heteroaromat) bis zu dreifach durch Halogen, Ester, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann.
- R⁴ ist insbesondere Wasserstoff, Jod, Brom, Dialkylamino- $(C_1 C_4)$ alkyl, Phenyl- $(C_1 C_4)$ alkyl- $(C_1 C_4)$ alkyl- $(C_1 C_4)$ alkyl, im Phenylteil (Heteroaromat) durch Halogen, $(C_1 C_4)$ Alkyl, $(C_1 C_4)$ Alkoxy oder Perhalo- $(C_1 C_4)$ alkyl gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridinyl, besonders bevorzugt Wasserstoff.
- R⁵ bedeutet bevorzugt Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₉)Alkoxy, Hydroxy-(C₁-C₄)alkyl, Dihydroxy-(C₁-C₄)alkyl, Cyano-(C₁-C₄)alkyl, Halo-(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy-(C₁-C₄)alkyl, Halo-(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)alkyl, Halo-(C₁-C₄)alkylhio-(C₁-C₄)alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)Alkylamino, (C₁-C₄)alkylamino, (C₁-C₄)alkylamino, (C₁-C₄)alkylamino, (C₁-C₄)alkylamino-(C₁-C₄)alkylamino-(C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₉)Cycloalkylamino-(C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₉)Cycloalkylamino-(C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₉)Cycloalkylamino-(C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₉)Cycloalkylamino-(C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₉)Cycloalkylamino-(C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₉)Cycloalkyl-(C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₉)Cycloalkyl-(C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₉)Cycloalkyl-(C₁-C₄)alkyl, gegebenenfalls substituiert sein können, (C₁-C₄)alkylcarbonyl, (C₁-C₄)Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy-(C₁-C₄)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy-(C₁-C₄)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-(C₁-C₄)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-(C₁-C₄)alkoxy, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Ester, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Haloalkoxy oder
- einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann und

 R⁵ ist insbesondere Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, Phenyl-(C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)Alkylmercapto oder (C₁-C₄)Alkylsulfonyl, besonders bevorzugt Cl, Br, OCH₃ oder OC₂H₅.
- R6 bedeutet bevorzugt Wasserstoff, Halogen, (C₁—C₄)Alkyl, Hydroxy-(C₁—C₄)alkyl, Perhalo-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₁—C₄)Alkyl, (C₂—C₆)Alkenyl, (C₂—C₆)Alkinyl, (C₁—C₄)Alkylamino, (C₁—C₄)Dialkylamino-(C₁—C₄)Dialkylamino-(C₁—C₄)Alkyl, (C₃—C₉)Cycloalkylamino-(C₁—C₄)Alkyl, (C₃—C₉)Cycloalkyl, (C₃—C₉)Cycloalkyl, (C₃—C₉)Cycloalkyl, (C₃—C₉)Cycloalkyl, (C₃—C₉)Alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch (C₁—C₄)Alkyl substituiert sein können, (C₁—C₄)Alkylcarbonyl, (C₁—C₄)Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-(C₁—C₄)Alkyl, Phenoxyphenyl-(C₁—C₄)Alkyl, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Ester, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₁—C₄)Haloalkyl, (C₁—C₄)Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann.
- R^6 ist insbesondere Wasserstoff, $(C_1-C_4)Alkyl$, $(C_1-C_4)Alkoxy-(C_1-C_4)alkyl$ oder $(C_1-C_4)Alkoxy-(C_1-C_4)alkyl$ obesonders bevorzugt Wasserstoff oder $-O-CH_2-CH_2$.
- R⁵ und R⁶ können zusammen einen gesättigten, teilweise ungesättigten oder aromatischen Carbocyclus oder Heterocyclus mit den Heteroatomen O, N oder S, insbesondere mit 4 bis 10, insbesondere 5 oder 6 Ringgliedern bilden.
- Bevorzugt stehen X für O, NH, N- $(C_1 C_4)$ Alkyl, S, C=O, C=S oder CR⁷R⁸, insbesondere für C=O, O oder NH und
- R^7 , R^8 sind bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxy, (C_1-C_4) Alkyl oder (C_1-C_4) Alkoxy, Y ist vorzugsweise O, NH, N- (C_1-C_4) Alkyl oder CR 9 R 10 , insbesondere O oder NH, wenn X=C=O, C=S oder CR 7 R 8 , oder $Y=CR^9$ R 10 oder entfällt, insbesondere entfällt Y, wenn X=O, S, NH oder N- (C_1-C_4) Alkyl ist, R 9 , R 10 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_9) Alkyl oder durch Halogen, (C_1-C_4) Alkyl oder
- (C₁—C₄)Alkoxy gegebenenfalls substituiertes Phenyl, R⁹ und R¹⁰ können zusammen einen gesättigten oder teilweise ungesättigten Carbocyclus oder Heterocyclus mit den Heteroatomen, O, N oder S mit 4 bis 10, insbesondere 5 oder 6 Ringgliedern bilden,
 - n ist vorzugsweise eine Zahl von 0 bis 4, insbesondere eine Zahl von 0 bis 2. Halo bedeutet in den Substituenten ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert.
- Zur Herstellung der Säureadditionssalze der Verbindungen der Formel I kommen folgende Säuren in Frage: Halogenwasserstoffsäuren wie Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- oder bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren wie Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Citronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure oder Milchsäure, sowie Sulfonsäuren wie p-Toluolsulfonsäure oder 1,5-Naphthalindisulfonsäure. Die Säureadditionsverbindungen der Formel I können in einfacher Weise nach den üblichen Salzbildungsmethoden, z. B. durch Lösen einer Verbindung der Formel II in einem geeigneten organischen Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure erhalten werden und in bekannter Weise, z. B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Die Pyrimidine der Formel I können nach verschiedenen mehrstufigen Verfahren hergestellt werden.

Man erhält die Verbindungen der Formel I, worin Y = O, NH oder N-(C₁ -- C₄)Alkyl und X = C = O, C = S oder CR⁷R⁸ bedeuten, indem man Verbindungen der Formel II

worin

Hal = Chlor oder Brom bedeutet, mit Verbindungen der Formel III

 $HY-CH_2-C=C-R^4$ (III)

oder, falls in der Formel I $Y = CR^9R^{10}$ oder entfällt und X = O, S, NH oder N- $(C_1 - C_4)Alkyl$ bedeutet, in denen man Verbindungen der Formel IV

20

40

worin

Hal = Chlor oder Brom bedeutet, mit Verbindungen der Formel V

 R^{10} $| \\ | \\ HX - C - (CH_2)_n - C \equiv C - R^4 \quad (V)$ R^9

umsetzt, sowie gegebenenfalls, wenn R4=H bedeutet, den Wasserstoff gegen Halogen austauscht.

Die Pyrimidine der Formel I können nach verschiedenen mehrstufigen Verfahren hergestellt werden.

Durch Kondensation geeigneter 3-Ketocarbonsäureester mit Benzamidinen, wobei sie in reiner Form oder in situ, aus ihren Salzen freigesetzt, eingesetzt werden können, ohne Lösungsmittel oder in einem geeigneten aprotischen oder protischen Lösungsmittel z. B. Wasser oder niedere Alkohole, bei Temperaturen von 0°C bis 160°C, bevorzugt bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Lösungsmittels, in Gegenwart einer geeigneten Base, wie Alkalicarbonate, Na₂CO₃ oder K₂CO₃, oder Alkalialkoholate, z. B. NaOMe oder NaOEt, zu entsprechenden 4-Pyrimidinonen.

Die Verfahren sind in der Literatur (vergl. Comprehensive Heterocyclic Chemistry, A. R. Katritzky, C. W. Rees, Pergamon Press, Oxford, New York, 1984, Vol. 3, S. 113) bekannt, die Edukte sind käuflich oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden.

4-Pyrimidinone mit R⁶ = Wasserstoff können in Anlehnung an entsprechende Literaturvorschriften (Beilstein, 3/4. Ergänzungswerk, Band 25, S. 279) 2stufig in einem Eintopfverfahren hergestellt werden. Zunächst werden in einem inerten Lösungsmittel, wie Toluol, THF, Dioxan oder Diethylether, entsprechende Carbonsäurederivate mit einer geeigneten Base, im allgemeinen mit einem Alkalihydrid, vorzugsweise NaH, oder Alkalialkoholat, vorzugsweise NaOMe, anionisiert, dann mit einem Ameisenester formyliert. Die anschließende Kondensation kann mit Benzamidinen erfolgen, wobei diese in reiner Form oder in situ, mittels Basen, z. B. mit Alkoholaten wie NaOMe, aus ihren Salzen freigesetzt, eingesetzt werden. Als besonders geeignet für die Kondensation haben sich protische Lösungsmittel, insbesondere niedere Alkohole, erwiesen.

Bei genügendem Überschuß an Ameisenester erhält man das 6-H-Derivat bei guter Selektivität.

Die Edukte, bei denen R⁵ und R⁶ = Wasserstoff bedeuten, können in Anlehnung an die oben genannten Methoden durch Umsetzung von Natriumformylessigsäureestern (Beilstein, Hauptwerk, Band 3, S. 627) mit Benzamidinen hergestellt werden, wobei diese in reiner Form oder in situ, mittels Basen, z. B. mit Alkoholaten wie NaOMe, aus ihren Salzen freigesetzt, eingesetzt werden. Die Reaktion kann in protischen Lösungsmitteln, wie Wasser oder Alkoholen, bei Raumtemperatur, erhöhten Temperaturen oder auch bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels erfolgen, wobei gegebenenfalls eine Hilfsbase wie Alkalicarbonate oder Alkalialkoholate eingesetzt werden können.

Die Modifizierung bekannter Pyrimidinone, insbesondere zur Herstellung von Verbindungen der Formel I mit R⁵ = Halogen, erfolgt durch Umsetzung der entsprechenden 4-Pyrimidinone mit elementaren Halogenen, beispielsweise Chlor oder Brom, in einem aprotischen oder protischen Lösungsmittel wie Essigsäure (vergl. Comprehensive Heterocyclic Chemistry, A. R. Katritzky, C. W. Rees, Pergamon Press, Oxford, New York, 1984, Vol. 3, S. 70).

50
$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$CCl_{2}, Br_{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

35

40

Die so erhaltenen 4-Pyrimidinone können mit überschüssigem POCl₃(POBr₃) ohne Lösungsmittel, in einem gegen POCl₃(POBr₃) inertem Lösungsmittel oder in einem basischen Lösungsmittel wie DMF ohne oder mit einem Säurefänger wie N,N-Dimethylanilin in 0,001 bis 2 Moläquivalenten, im allgemeinen 0,02 Äquivalenten, bei Temperaturen von 50°C bis 110°C, bevorzugt bei der Siedetemperatur des POCl₃(POBr₃), in die entsprechenden 4-Halogenpyrimidine der Formel (IV) überführt werden (vergl. Comprehensive Heterocyclic Chemistry, A. R. Katritzky, C. W. Rees, Pergamon Press, Oxford, New York, 1984, Vol. 3, S. 89).

In Abhängigkeit von der Reaktivität der Derivate kann man bei den 4-Halogenpyrimidinen in einem inerten Lösungsmittel beispielsweise Toluol oder THF bei einer Temperatur von 0°C bis 150°C, vorzugsweise von 25°C bis 50°C, das Halogenatom gegen Alkolate der entsprechenden Alkinole (Formel V), hergestellt aus dem entsprechenden Alkinol und einer Base, vorzugsweise NaH, austauschen (vergl. Comprehensive Heterocyclic Chemistry, A. R. Katritzky, C. W. Rees, Pergamon Press, Oxford, New York, 1984, Vol. 3, S. 100).

In analoger Weise kann man auch entsprechende Amine (Formel V)

$$\begin{array}{c|c} R^{10} & & & \\ \downarrow & & \\ HX - C - (CH_2)_n - C \equiv C - R^4 & (V) & & \\ \downarrow & & & \\ R^9 & & & & \\ \end{array}$$

in geeigneten Lösungsmitteln, wie DMF, Acetonitril oder DMSO, mit 4-Halogenpyrimidinen umsetzen, wobei hier die entstehende HCl (HBr) mit einer Base, z. B. Triethylamin, abgefangen werden sollte.

Pyrimidine der Formel I, worin Y=O, NH oder N-(C₁-C₄)Alkyl bedeutet, können durch Reaktion von Muccobrom(chlor)säure erhalten werden (vergl. Comprehensive Heterocyclic Chemistry, A. R. Katritzky, C. W. Rees, Pergamon Press, Oxford, New York, 1984, Vol. 3, S. 127). Überträgt man diese Reaktionsfolge auf Benzamidine oder deren Salze, so erhält man Pyrimidinium-Salze (vergl. Beilstein, Hauptwerk, Band 25, S. 141). In protischen Lösungsmitteln kann man bei Temperaturen von 25°C bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels, vorzugsweise von 40°C bis 60°C, unter Basenzusatz, vorzugsweise Alkalialkoholate, Pyrimidincarbonsäure-Salze als Kondensationsprodukte erhalten.

30

35

2 日本の日本の本書を報告を記されることをいる。

Die nachfolgende Chlorierung der Carbonsäure mit Chlorierungsreagenzien, z. B. Thionylchlorid, ergibt die entsprechenden aktivierten Säure-Derivate.

Die Umsetzung der 4-Pyrimidincarbonsäurechloride mit entsprechenden Alkoholen, Alkoholaten oder Aminen, die jeweils bereits eine Dreifachbindung tragen, in protischen oder aprotischen Lösungsmitteln, führt unter Standardbedingungen zu entsprechenden Estern oder Amiden.

Entsprechend können Verbindungen der Formel II, in denen X eine andere Bedeutung als C=O hat, hergestellt werden.

Als Beispiel für eine nachträgliche Modifizierung sei eine Übergangsmetall-katalysierte Arylierung der Alkinylfunktion (vergl. M. Fieser, L. F. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, John Wiley and Sons, New York, Chichester 1977, Vol. 6, Seite 59 ff.) genannt. So kann man beispielsweise in Mischungen aus inerten und basischen Lösungsmitteln oder in basischen Lösungsmitteln beispielsweise Triethylamin, Alkine mit halogenierten, z. B. jodierten) Aromaten oder Heteroaromaten zur Reaktion bringen, wobei bevorzugt modifizierte Pd-Katalysatoren verwendet werden.

Als weiteres Beispiel für eine nachträgliche Modifizierung sei die Halogenierung der Alkinyl-Funktion genannt. In Abwandlung literaturbekannter Methoden ("Alkine, Di- und Polyine, Allene, Kumulene"/Methoden der organischen Chemie (Houben/Weyl), Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977, Band 5,2a: S. 600 ff.) kann in einem geeigneten aprotischen Lösungsmittel, wie THF oder Dioxan, mit Basen, z. B. n-Butyllithium, das terminale Proton des Ethinyl-Derivates abstrahiert und anschließend ein Halogen, beispielsweise Jod oder Brom, eingeführt werden.

40
$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{5}$$

$$R^{5}$$

$$R^{6}$$

$$R^{5}$$

$$R^{6}$$

$$R^{5}$$

$$R^{6}$$

$$R^{7}$$

$$R^{7}$$

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{5}$$

$$R^{5}$$

$$R^{6}$$

$$R^{5}$$

$$R^{5}$$

$$R^{6}$$

$$R^{7}$$

$$R^{6}$$

$$R^{7}$$

$$R^{7}$$

$$R^{6}$$

$$R^{7}$$

$$R$$

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können zum Schutz verschiedener Kulturpflanzen gegen pathogene Mikroorganismen, insbesondere Fungi, eingesetzt werden, wobei sie sich durch eine besonders hohe Kulturpflanzenverträglichkeit auszeichnen. Sie besitzen vorteilhafte präventive und systemische Eigenschaften, bereits in das pflanzliche Gewebe eingedrungene pilzliche Krankheitserreger lassen sich auch erfolgreich kurativ bekämpfen. Durch Besprühen, Bestäuben oder andere Applikationen mit Wirkstoffen der Formel I können Pflanzen und bestehende oder zuwachsende Pflanzenteile vor auftretenden Schädlingen geschützt werden. Sie eignen sich auch als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut und Stecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen sowie im Erdboden auftretende pathogene Pilze. Das Wirkungsspektrum der beanspruchten Verbindungen erfaßt eine Vielzahl verschiedener wirtschaftlich bedeutender, phytopatogener Pilze, wie Alternaria mali, Botrytis einerea, Benzimidazol- und Dicarboximid- sensible und resistente Stämme, Sclerotinia sclerotinorum sowie weitere Grauschimmelarten, Cercospora beticola, Ceratobasidium cerealis, Erysiphe gra-

minis, Erysiphe graminis hordei, Erysiphe chichoracearum sowie andere Echte Mehltauarten, Fusarium culmorum und andere Fusariumarten, Moniliniaarten, Leptosphaeria nodorum sowie andere Septoriaarten und Blatt-fleckenverursachende Arten, Pellicularia sasakii, Piricularia oryzae und andere Reispilzarten, Phytophthora infestans, Phytophtora capsici und verschiedene andere Kraut- und Knollenfäulepilze, Plasmopara viticola, Pseudopernospora cubensis und weitere Pernospora oder Falsche Mehltauarten, Pseudocercosporella herpotrichoides und verschiedene andere Augenflecken bzw. Halmbruch verursachende Pilzarten, Puccinia recondita und verschiedene andere Rostpilze, Pyrenophora teres und andere Drechslerarten, Ustilagoarten, Venturia inaequalis und Schorfarten, wobei jedoch die Wirkung gegen Ascomyceten und Deuteromyceten und insbesonders gegen BCM-resistente Pseudocercosporella herpotrichoides-Stämme hervorzuheben ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich daneben auch für den Einsatz in technischen Bereichen, beispielsweise als Holzschutzmittel, als Konservierungsmittel in Anstrichfarben, in Kühlschmiermittel für die

Metallbearbeitung oder als Konservierungsmittel in Bohr- und Schneidölen.

Gegenstand der Erfindung sind auch Mittel, die die Verbindungen der Formel I neben geeigneten Formulierungshilfsmitteln enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel I im allgemeinen zu 1 bis 95 Gew.-%.

Sie können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und chemischphysikalischen Parameter vorgegeben ist. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen daher in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen (SC), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate in Form von wasserdispergierbaren Granulaten (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln, Wachse oder Köder.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N. Y., 2nd Ed. 1972—73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

20

40

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in:

Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carrier", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N. J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N. Y.; Marschen, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N. Y. 1950; Mc Cutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood, N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag, München, 4. Aufl. 1986.

Auf dieser Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenol-sulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthyl-methan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten. Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt.

Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionogene Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylensorbitan-Fettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Poryphillit oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise — gegebenenfalls in Mischung mit Düngemitteln — granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstofformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser.

Staubförmige und granulierte Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z. B. von 0,005 bis 10,0 kg/ha, vorzugsweise liegt sie im Bereich von 0,01 bis 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen entweder allein oder in Kombination mit weiteren, literaturbekannten Fungiziden angewendet werden.

Als literaturbekannte Fungizide, die erfindungsgemäß mit den Verbindungen der Formel I kombiniert werden

können, sind beispielsweise folgende Produkte zu nennen:

Imazalil, Prochloraz, Fenapanil, SSF 105, Triflumizol, PP 969, Flutriafol, BAY-MEB 6401, Propiconazol, Etaconazol, Diclobutrazol, Tebuconazole, Bitertanol, Triadimefon, Triadimenol, Fluotrimazol, Tridemorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Falimorph, Dimethomorph, S-32165, Chlobenzthiazone, Parinol, Buthiobat, Fenpropidin, Triforine, Fenarimol, Nuarimol, Triarimol, Ethirimol, Dimethirimol, Bupirimate, Rabenzazole, Tricyclazole, Fluobenzimine, Pyroxyfur, NK-483, PP-389, Pyroquilon, Hymexazole, Fenitropan, UHF-8227, Cymoxanil, Dichlofunanid, Captafol, Captan, Folpet, Tolyfluanid, Chlorothalonil, Etridiazol, Iprodione, Procymidon, Vinclozol, Metomeclan, Myclozolin, Dichlozolinate, Fluorimide, Drazoxolan, Chinomethionate, Nitrothalisopropyl, Dithianon, Dinocap, Binapacrvl, Fentinacetate, Fentinhydroxide, Carboxin, Oxycarboxin, Pyracarolid, Methfuroxam, Fenfura, Furmecyclos, Benodanil, Mebenil, Mepronil, Flutolanil, Fuberidazole, Thiabendazole, Carbendazim, Benomyl, Thiofante, Thiofanatemethyl, CGD-95340 F, IKF-1216, Mancozeb, Zineb, Nabam, Thiram, Probineb, Prothiocarb, Propamocarb, Dodine, Guazatine, Dicloran, Quintozene, Chloroneb, Tecnazene, Biphenyl, Anilazine, 2-Phenylphenol, Kupferverbindungen wie Cu-oxychlorid, Oxine-Cu, Cu-oxide, Schwefel, Fosethylaluminium, Natrium-dodecylbenzolsulfonat, Natrium-dodecylsulfat, Natrium-C13/C15-alkoholethersulfonat, Natrium-methylenbisnaphthalinsul-

fonat, Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid.

Salze von langkettigen primären, sekundären oder tertiären Aminen, Alkyl-propylenamine, Lauryl-pyridiniumbromid ethoxilierte gusternierte Fettamine, Alkyl-dimethyl benzylammoniumehlorid und 1. Haden sekul 3.

bromid, ethoxilierte quaternierte Fettamine, Alkyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid und 1-Hydroxyethyl-2-alkyl-imidazolin.

Die oben genannten Kombinationspartner stellen bekannte Wirkstoffe dar, die zum großen Teil in CH. R.

Die oben genannten Kombinationspartner stellen bekannte Wirkstoffe dar, die zum großen Teil in CH. R. Worthing, U.S.B. Walker, The Pesticide Manual, 7. Auflage (1983), British Crop Protection Council, beschrieben sind.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe, insbesondere die der aufgeführten Beispiele, in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, Formamidine, Zinnverbindungen, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u. a. Bevorzugte Mischungspartner sind:

1. aus der Gruppe der Phosphorsäureester

Azinphos-ethyl, Azinphosmethyl, 1-(4-Chlorphenyl)-4-(O-ethyl, S-propyl)phosphoryloxypyrazol (TIA-230), Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoat, Ethoprophos, Etrimfos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophos, Parathion, Parathionmethyl, Phosalon, Pirlimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulprofos, Triazophos, Trichlorphon.

2. aus der Gruppe der Carbamate

Aldicarb, Bendiocarb, BPMC (2-(1-Methylpropyl)phenylmethylcarbamat), Butocarboxim, Butoxicarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Primicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb.

3. aus der Gruppe der Carbonsäureester

Allethrin, Alphamethrin, Bioallethrin, Bioresmethrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, 2,2-Dimethyl-3-2-chlor-2-trifluormethylvinyl)-cyclopropancarbonsäure-(alpha-cyano-3-phenyl-2-methyl-benzyl)ester (FMC 54800), Fenpropathrin, Fenfluthrin, Fenvalerat, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin, Tralomethrin.

4. aus der Gruppe der Formamidine

Amitraz, Chlordimeform.

5. aus der Gruppe der Zinnverbindungen

Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatinoxid

6. Sonstige

35

40

45

50

55

60

Abamektin, Bacillus thuringiensis, Bensultap, Binapacyl, Bromopropylate, Buprofecin Camphechlor, Cartap, Chlorbenzialate, Chlorfluazuron, 2-(4-Chlorphenyl)-4,5-diphenylthiophen (UBI-T 930), Chlofentezine, Cyclopropancarbonsäure(2-naphthylmethyl)-ester (Ro 12-0470), Cyromacin, DDT, Dicofol, N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenylamino)carbonyl)-2,6-difluor-benzamide (XRD 473), Diflubenzuron, N-(2,3-Dihydro-3-methyl-1,2-thiazol-2-ylidene)2,4-xylidene, Dinobuton, Dinocap, Endosulfan, Fenoxycarb, Fenthiocarb, Flubenzimine, Flufenoxuron, Gamma-HCGH, Hexythiazox, Hydramethylnon (AC 217 300) Ivermectin, 2-Nitro-methyl-4,5-dihydro-6H-thiazin (SD 52618), 2-Nitromethyl-3,4-dihydrothiazol (SD 35651), 2-Nitromethylene-1,3-thiazinan-3yl-carbamaldehyde (WL 108 477), Propargite, Teflubenzuron, Tetradifon, Tetrasul, Thicyclam, Triflumaron, Kernpolyeder- und Granuloseviren.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren, die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise von 0,001 bis 1 Gew.-%, liegen. Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weisen.

Nachfolgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

A. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile Wirkstoff, 65 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat stellt man her, indem man 40 Gew.-Teile Wirkstoff mit 7 Gew.-Teilen eines Sulfobernsteinsäurehalbesters, 2 Gew.-Teilen eines Ligninsulfonsäure-Natriumsalzes und 51 Gew.-Teilen Wasser mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikro vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat läßt sich herstellen aus 15 Gew.-Teilen Wirkstoff, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol (10 AeO) als Emulgator.
- e) Ein Granulat läßt sich herstellen aus 2 bis 15 Gew.-Teilen Wirkstoff und einem inerten Granulatträgermaterial wie Attapulgit, Bimsgranulat und/oder Quarzsand. Zweckmäßigerweise verwendet man eine Suspension des Spritzpulvers aus Beispiel b) mit einem Feststoffanteil von 30% und spritzt diese auf die Oberfläche eines Attapulgitgranulats, trocknet und vermischt innig. Dabei beträgt der Gewichtsanteil des Spritzpulvers ca. 5% und der des inerten Trägermaterials ca. 95% des fertigen Granulats.

B. Chemische Beispiele

Beispiel 1

5-Methoxy-2-phenyl-4-(3-propinyloxy)-pyrimidin

Zu 33 g NaH (80% in Mineralöl) in 500 ml abs. THF tropfte man 15% einer Mischung aus 118 g Ameisensäureethylester und 104 g Methoxyessigsäuremethylester und erwärmte das Reaktionsgemisch gelinde bis eine Wasserstoffentwicklung festzustellen war. Den restlichen Anteil der obigen Mischung tropfte man anschließend so zu, daß die Reaktionstemperatur bei 35-40°C lag und eine mittlere Wasserstoffentwicklung beobachtet wurde. Hierbei bildete sich ein schwer rührbares Reaktionsgemisch. Das Gemisch wurde 16 Stunden stehengelassen. Anschließend gab man 500 ml Isopropanol, 51,3 g Natriummethanolat und 195,7 g Benzamidinhydrochlorid (80-85%, techn. Qualität, ca. 15% Wasser enthaltend) hinzu und erhitzte dieses Reaktionsgemisch 120 Minuten unter Rückfluß, wobei das THF teilweise abdestilliert wurde. Anschließend destillierte man die Lösungsmittel ab und nahm den Rückstand in Wasser auf, säuerte mit Essigsäure an und erhielt nach dem Abfiltrieren 145 g (72%) 5-Methoxy-2-phenyl-4-(1H)-pyrimidinon, Smp.: 203-205°C.

In 600 ml POCl₃ und 10 ml N,N-Dimethylanilin erhitzte man 151 g 5-Methoxy-2-phenyl-4-(1H)-pyrimidinon unter Rückfluß. Nach vollständiger Lösung des Pyrimidinons (ca. 60 Minuten) destillierte man bei ca. 200 mm Hg das POCl₃ ab, nahm in Methylenchlorid auf und hydrolysierte, wusch die organische Phase neutral, trocknete diese, destillierte das Lösungsmittel ab und erhielt 155 g (95%) 4-Chlor-5-methoxy-2-phenylpyrimidin, Smp.: 163-167°C.

Zu 3,9 g NaH (80% in Mineralöl) in 200 ml abs. THF tropfte man 7,3 g Propinylalkohol, rührte eine Stunde und gab dann 22,1 g 4-Chlor-5-methoxy-2-phenylpyrimidin hinzu. Nach 16 Stunden hydrolysierte man, extrahierte mit Essigester oder Methylenchlorid, wusch die organische Phase, trocknete diese, destillierte das Lösungsmittel ab und erhielt 23 g (96%) 5-Methoxy-2-phenyl-4-propinyloxypyrimidin, Smp.: 113° C, Sdp.: 145° C/0,05 mbar.

55

60

20

25

40

Beispiel 2

5-Methoxy-2-phenyl-4-(1-(4-tolyl)-3-propinyloxy)-pyrimidin

In 30 ml Triethylamin wurden 2.4 g 5-Methoxy-2-phenyl-4-propinyloxypyrimidin, 0,07 g Bis-(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid und 0,01 g Kupfer-(I)-jodid vorgelegt und 2,8 g 4-Jodtoluol zugetropft. Nach 16 Stunden wurde die Hauptmenge Triethylamin abdestilliert, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie, mit Essigester und Heptan (1:1) als Laufmittel, erhielt man 1,9 g (58%) 5-Methoxy-2-phenyl-4-(1-(4-tolyl)-3-propinyloxy)-pyrimidin, Smp.: 103—105°C.

Beispiel 3

5-Methoxy-2-phenyl-4-(1-jodo-3-propinyloxy)-pyrimidin

Unter N₂-Atmosphäre legte man 4,8 g 5-Methoxy-2-phenyl-4-propionyloxypyrimidin in 100 ml THF vor, kühlte auf —78°C ab, gab 14 ml 1,6 m n-Butyllithiumlösung in Hexan hinzu. Nach ca. 1 Stunde gab man 5,6 g Jod dazu, ließ das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysierte nach ca. 30 Minuten. Man nahm in Methylenchlorid auf, wusch mit Wasser, destillierte das Lösungsmittel ab, und erhielt nach säulenchromatographischer Reinigung, mit Essigester und Heptan (3:7) als Laufmittel, 6,0 g 5-Methoxy-2-phenyl-4-(1-jodo-3-propinyloxy)-pyrimidin, Smp.: 148—150°C.

Beispiel 4

5-Brom-2-phenyl-4-(3-propinyloxy)-pyrimidin

In 300 ml Wasser rührte man 3-4 Tage 95 g Benzamidinhydrochlorid (80-85%, techn. Qualität, ca. 15% Wasser enthaltend) und 70 g Natriumformylessigsäureethylester, säuerte mit Essigsäure leicht an und erhielt nach dem Abfiltrieren 33 g (38%) 2-Phenyl-4-(1H)-pydrimidinon, Smp.: 198-203°C.

Zu 70,8 g 2-Phenyl-4-(1H)-pyrimidinon in 250 ml Essigsäure tropfte man 65,5 g (20,9 ml) Brom, rührte 5 Stunden und ließ das Reaktionsgemisch 18 Stunden stehen, gab auf eine 2 kg Eis/Wassermischung und erhielt nach dem Abfiltrieren 102,8 g (99%) 5-Brom-2-phenyl-4-(1H)-pyrimidinon, Smp.: 230-235°C.

In 300 ml POCl₃ und 10 ml N,N-Dimethylanilin erhitzte man 102,8 g 5-Brom-2-phenyl-4-(1H)-pyrimidinon zum Rückfluß. Nach vollständiger Lösung des Pyrimidinons (ca. 60 Minuten) destillierte man bei ca. 200 mm Hg das POCl₃ ab, nahm in Methylenchlorid auf und hydrolysierte, wusch die organische Phase neutral, trocknete diese und erhielt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 89,2 g (83%) 5-Brom-4-chlor-2-phenylpyrimidin, Smp.: 96 – 101°C.

Zu 1,1 g NaH (80% in Mineralöl) in 50 ml abs. THF tropfte man 2,1 g Propinylalkohol, rührte eine Stunde und gab dann 6,7 g 5-Brom-4-chlor-2-phenylpyrimidin hinzu. Nach 16 Stunden hydrolysierte man, extrahierte mit Essigester, wusch die organische Phase, trocknete diese und destillierte das Lösungsmittel ab. Nach säulenchromatographischer Reinigung, mit Essigester und Heptan (3:7) als Laufmittel, erhielt man 4,2 g (58%) 5-Brom-2-phenyl-4-(3-propinyloxy)-pyrimidin, Smp.: 98—99°C.

Beispiel 5

5-Brom-2-phenyl-4-(3-propinylamino)-pyrimidin

In 100 ml Dimethylformamid wurden 6,7 g 5-Brom-4-chlor-2-phenyl-pyrimidin und 1,7 g (2,1 ml) Propinylamin vorgelegt und 4,0 g (5,5 ml) Triethylamin zugetropft. Nach 1 Stunde Rühren des Gemisches bei Raumtemperatur erhitzte man 3 Stunden auf 80—90°C Innentemperatur (DC-Umsatzkontrolle), hydrolysierte, neutralisierte nach Abkühlung und extrahierte mit Methylenchlorid. Nach dem Waschen und Trocknen der organischen Phase, Abdestillation des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie, mit Essigester und Heptan (3:7) als Laufmittel, erhielt man 5,6 g (78%) 5-Brom-2-phenyl-4-propinylaminopyrimidin, Smp.: 103—105°C.

65

60

35

Beispiel 6

2-(4-Benzoesäurenitril)-5-methoxy-4-propinyloxy-pyrimidin

und

5

10

15

20

25

30

35

Beispiel 7

2-(4-Benzoesäurenitril)-5-methoxy-6-methoxymethylen-4-(3-propinyloxy)-pyrimidin

45

40

Zu 2,0 g NaH (80% in Mineralöl) in 50 ml abs. Diethylether tropfte man eine Mischung von 7,4 g Ameisensäureethylester und 6,2 g Methoxyessigsäuremethylester und erwärmte das Reaktionsgemisch gelinde bis eine Wasserstoffentwicklung festzustellen ist. Hierbei bildete sich ein schwer rührbares Reaktionsgemisch. Nach Stehenlassen des Gemisches über 16 Stunden gab man 50 ml Methanol, 11,4 ml 30% Natriummethanolat-Lösung in Methanol und 12 g 4-Aminobenzamidhydrochlorid hinzu und erhitzte dieses Reaktionsgemisch 120 Minuten unter Rückfluß, wobei der Diethylether abdestilliert wurde. Anschließend destillierte man die Lösungsmittel ab und nahm den Rückstand in Wasser auf, säuert mit Essigsäure an und erhielt nach Abfiltrieren 11,7 g eines Gemisches aus 2-(4-Benzoesäureamid)-5-methoxy-4-(1H)-pyrimidinon und 2-(4-Benzoesäureamid)-5-methoxy-6-methoxymethylen-4-(1H)-pyrimidinon.

In 100 ml POCl₃ und 3 ml N,N-Dimethylanilin erhitzte man 11,7 g des Gemisches aus 2-(4-Benzoesäureamid)-5-methoxy-4-(1H)-pyrimidinon und 2-(4-Benzoesäureamid)-5-methoxy-6-methoxymethylen-4-(1H)-pyrimidinon unter Rückfluß. Nach vollständiger Lösung der Pyrimidinone (ca. 60 Minuten) destillierte man bei ca. 200 mm Hg das POCl₃ ab, nahm in Methylenchlorid auf und hydrolysierte, wusch die organische Phase neutral, trocknete diese und nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 9 g eines Gemisches aus 2-(4-Benzoesäurenitril)-4-chlor-5-methoxy-pyrimidin und 2-(4-Benzoesäurenitril)-4-chlor-5-methoxy-6-methoxymethylen-pyrimidin.

Zu 1,1 g NaH (80% in Mineralöl) in 100 ml abs. THF tropfte man 2,0 g Propinylalkohol, rührte eine Stunde und gab dann 4,9 g des Gemisches aus 2-(4-Benzoesäurenitril)-4-chlor-5-methoxy-pyrimidin und 2-(4-Benzoesäurenitril)-4-chlor-5-methoxy-6-methoxymethylen-pyrimidin hinzu. Nach 16 Stunden hydrolysierte man, extrahierte mit Essigester oder Methylenchlorid, wusch die organische Phase, trocknete diese und erhielt nach säulenchromatographischer Trennung, mit Essigester und Heptan 3:7 als Laufmittel, 0,2 g 2-(4-Benzoesäurenitril)-5-methoxy-6-methoxymethylen-4-(3-propinyloxy)-pyrimidin (4%), Smp.: 164°C und 0,4 g 2-(4-Benzoesäureni-

tril)-5-methoxy-4-(3-propinyloxy)-pyrimidin (8%), Smp.: 183-185°C.

Beispiel 8

2-Phenyl-4-propionyloxy-7,8-dihydro-6H-thiopyrano-[2,3-d]-pyrimidin

N N CH₂

Verbindung Nr. 3.28

In 200 ml Wasser wurden 37,7 g 2,4,5,6-Tetrahydro-thiopyran-3-on-2-carbonsäureethylester, 40,0 g Benzamidinhydrochlorid (80–85%, techn. Qualität, ca. 15% Wasser enthaltend) und 21,3 g wasserfreies Natriumcarbonat 4 Tage gerührt. Bei neutralem pH-Wert saugte man ab und erhielt 48,5 g (99%) 2-Phenyl-1,6,7,8-tetrahydrothiopyrano-[2,3-d]-pyrimidin-4-on, Smp.: > 260°C.

In 300 ml POCl₃ und 5 ml N,N-Dimethylanilin erhitzte man 48,5 g 2-Phenyl-1,6,7,8-tetrahydro-thiopyrano-[2,3-d]-pyrimidin-4-on unter Rückfluß. Nach vollständiger Lösung des Pyrimidinons (ca. 60 Minuten) destillierte man bei ca. 200 mm Hg das POCl₃ ab, nahm in Methylenchlorid auf und hydrolysierte, wusch die organische Phase neutral, trocknet diese und destillierte das Lösungsmittel ab. Nach säulenchromatographischer Reinigung, mit Essigester und Heptan (1:1) als Laufmittel, erhielt man 49,6 g (99%) 4-Chlor-2-phenyl-7,8-dihydro-6H-thiopyrano-[2,3-d]-pyrimidin, Smp.: 135–137°C.

Zu 1,1 g NaH (80% in Mineralöl) in 100 ml abs. THF tropfte man 2,0 g Propinylalkohol, rührte eine Stunde und gab dann 6,6 g 4-Chlor-phenyl-7,8-dihydro-6H-thiopyrano-[2,3-d]-pyrimidin hinzu. Nach 16 Stunden hydrolysierte man, extrahierte mit Essigester, wusch die organische Phase, trocknete diese, destillierte das Lösungsmittel ab und erhielt 6,7 g (95%) 2-Phenyl-4-propinyloxy-7,8-dihydro-6H-thiopyrano-[2,3-d]-pyrimidin, Smp.: 91—93°C.

Beispiel 9 35

5-Chlor-2-phenyl-4-pyrimidincarbonsäurepropinylester

CH₂
CH₂
N N |

Verbindung Nr. 2.1

Aus 27,6 g Natrium und 480 ml Ethanol stellte man die entsprechende Ethanolat-Lösung her und löste 67,6 g Muccochlorsäure in 120 ml Ethanol. Zu 156,6 g Benzamidinhydrochlorid (80–85%, techn. Qualität, ca. 15% Wasser enthaltend) in 80 ml Ethanol tropfte man die halbe Menge der Ethanolat-Lösung, erwärmte auf 55–60°C und tropfte bei dieser Temperatur die erste Hälfte der Muccochlorsäure-Lösung zum Reaktionsgemisch, tropfte die zweite Hälfte des Ethanolats und dann den Rest der Muccochlorsäure-Lösung hinzu. Man rührte noch eine Stunde bei 55–60°C, kühlte und filtrierte ab. Bei der Mutterlauge stellte man mit 2n Salzsäure einen pH-Wert von 2 ein und filtrierte erneut ab. Ein Teil des Filtrats (40,7 g) wurde in 150 ml Thionylchlorid und 5 ml DMF 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittel erhielt man nach Destillation des Rückstandes über einen Abtreiber 18,8 g 5-Chlor-2-phenyl-4-pyrimidincarbonsäurechlorid.

Zu 2,5 g NaH (80% in Mineralöl) in 100 ml abs. THF tropfte man 4,7 g Propinylalkohol, rührte eine Stunde und gab dann 18,2 g 5-Chlor-2-phenyl-4-pyrimidincarbonsäurechlorid hinzu. Nach 16 Stunden hydrolysierte man, extrahierte mit Methylenchlorid, wusch die organische Phase, trocknete diese und erhielt nach Abdestillation des Lösungsmittels und Umkristallieren aus Essigester und Heptan 12,8 g (63%) 5-Chlor-2-phenyl-4-pyrimidincarbonsäurepropinylester, Smp.: 82-84°C.

65

5

15

30

40

45

50

Beispiel 10

 $5- Chlor-2-phenyl-4-pyrimidin carbon s\"{a}ure-1-(3-chlor-5-trifluor-methyl-2-pyridinyl)-3-propinyle stering a simple stering and the si$

In 100 ml Triethylamin wurden 8,6 g 5-Chlor-2-phenyl-4-pyrimidincarbonsäurepropinylester, 0,14 g Bis-(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid und 0,02 g Kupfer-(I)-jodid vorgelegt und 7,8 g 3-Chlor-2-jod-5-trifluormethylpyridin zugetropft. Nach 16 Stunden wurde die Hauptmenge Triethylamin abdestilliert, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie, mit Essigester und Heptan (3:7) als Laufmittel, erhielt man 5,0 g (40%) 5-Chlor-2-phenyl-4-pyrimidincarbonsäure-1-(3-chlor-5-trifluor-methyl-2-pyridinyl)-3-propinylester, Smp.: 108—110°C.

Entsprechend der oben aufgeführten Beispiele können die in den Tabellen 1,2 und 3 genannten Verbindungen hergestellt werden.

Respond	ā	ď		Tabelle 1						
Nr.	R. R.	<u>is</u>	~ ~		å 4	×		>	c	Physikal. Konst. (Smp. [° CJ)
		Ŧ	ОСН		Ŧ		0	ı	1	113
5		Ξ	осн		I		0	I	-	121-123
æ	,	Ξ	. ОСН,		×	0		ı		
4.	CH ₃	I	осн		I	0		1	-	
1.5	©	π	OCH,	_	I	0		ı	~	
	сн, сн,									
1.6	Сн,	н	ОС Н ,		x	0		ı	-	
1.7	$\bigcirc \qquad \stackrel{\parallel}{\bigcirc} -c -och,$	I	осн		Ξ	0			1	
8.	<u></u>	Ŧ	осн		æ	0		ı	1	
	т Н О Н О									
65	55 60	50	40	35	30	25	20	10		5

	Physikal. Konst. (Smp. [° C])			183-185				108	4	
5	(S K P			=				21	104	
	c		-	1	-	-	-	-	-	1
10										
15	2		ı	ı	1	1	I	ı	I	ı
20				_					_	
	×	4	0	0	0	0	0	0	0	0
25	ı									
30	å		Ξ	Ξ	I	x	I	r	I	I
35										
33										
40	ž a		осн	осн,	осн,	осн,	осн,	ОСН	,	ОСН
45				-						
50	~		I	x	Ξ	H	I	Ξ	I	Ξ
55		H,								
1	ć.	0 		Z C L			<u>ند</u> ا	OCH,	OCH,	.осн,
ı	R,	0=0		() " (\(\right) \(\cdot\)	О → осн,
65	_ '		~	~	~	~ \ <u>.</u>	. ~ `	~	~	
	Beispiel Nr.		1.9	1.10	1.11	1.12	1.13	1.14	1.15	1.16

Beispiel Nr.	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	*		R		å		*	*	c	Physikal. Konst.
1.17	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	=		осн,		H		0		_	
1.18		±		осн,		π		0		-	
1.19	# 52	Ŧ		осн		Ξ		0	ſ	-	
1.20		ж		0СН,		Ξ		0	1		153-154
1.21	\Diamond	Ξ		0СН3		Ŧ		0	ı	7	83-84
1.22	\Diamond	π		0С,Н,		I		0	l	2	
1.23	\Diamond	СН		ОСН		Ξ		0	ı		86
1.24	\Diamond	=		осн,		I		0	н С	0	86 -96
1.25	\bigcirc	I		0С,Н,		Ξ		0	CH, CH,	0	
65	55 60	50	45	40	35	30	25	20	10		5

5	Physikal. Konst. (Smp. [° C])	73- 75					,	,	118-120	148-150		
	c	0	0	0	1	-	-	-	-	-	1	-
10			, ~									
15	y	CH CH	CH, CH	٥	> 1	ı	ı	1	1	ı	ı	1
20	×	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25				•								
23						~	Н,	H,				
30	Ré	Η	Ξ	I	CH3	C,H,	n-C ₃ H,	i-C ₃ H,	I	I	Ξ	Ξ
35												
40	۲۶ .	осн,	ОСН	осн	ОСН	осн,	осн,	осн,	ОСН	осн	0С,Н,	0С,Н,
							-					
45			:									
50	A	I	Ξ	I	Ξ	I	H	I	ā	_	~	•
55												
	R 3											
60	R, R,		\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc		\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	
60	Y		\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	V	\checkmark	<u> </u>	<u> </u>
3	Beispiel Nr.	1.26	1.27	1.28	1.29	1.30	1.31	1.32	1.33	1.34	1.35	1.36

Beispiel Nr.	R, R,	₽		**		×	*	c	Physikal. Konst. (Smp. (° CJ)
1.37	©	Ĝ,	ОСН	CH,		0	1	_	
1.38) ()) 	осн	Ŧ		0	ı	2	
1.39		E C	ОСН	Ξ		0	ı	-	70- 71
1.40	5 ()		осн	Ξ		0	1		
1.41	0—i-C,H,	(осн	Ξ		0	I	-	
1.42	©	ę.	осн	Ξ		0	1	-	126-128
1.43		<u>С</u>	ОСН	ж		0	ı	-	103-105
1.44		осн,	осн	Ξ		0	1	-	16
65	55 60	45	40	30 35	25	20	10		5

5	Physikal. Konst. (Smp. [° C])			101-102	108								
10	c		-	1	-		-	1	1				-
15	•		í	ı	ı	ı	1	I	1				ı
20	*		0	0	0	0	0	0					0
25													
30	å		Ξ	I	I	Ξ	π	Ξ	Ξ				I
40			ОСН	осн,	0C ₂ H ₅	0—n-C,H,	0—i-C,H,	0C ₆ H ₁₃	0—CH ₂	Č.	<u></u>	0C,H ₅	0CF3
45			CF,	:									
50	*	ວ′	Z	⟨\rightarrow z	I	Ξ	I	Ξ	I				Ξ
55													
60	R. R.		\bigcirc	\bigcirc	\Diamond	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc				\Diamond
65	Beispiel Nr.		1.45	1.46	1.47	1.48	1.49	1.50	1.51				1.52

Berspiel Nr.	R, R,	א	ž		x		×	`	c	Physikal. Konst. (5mp. (* CJ)
1.53	\Diamond	н	SCH,		Ξ		0	ł	-	103
1.54		н	\/		H		0	ı		
1.55	\Diamond	π	z		Ξ		0	ì	-	
1.56	\Diamond	Ξ	ОСН ₁ -	\Diamond	I		0	ı	1	86
1.57	\Diamond	Ξ	OCH1-	0СН1—С=СН	π		0	ı	1	
1.58	\Diamond	Ξ	0CH1-	0СН₁—С≡СН	Ξ		0	1	7	
1.59	\Diamond	СН,ОН	ОСН		I		0	ı	-	
1.60	\Diamond	СН,ОСН,	OCH,		I		0	ı	~	
1.61	\Diamond	CH ₂ N	0CH ₃		Ξ		0	1	-	
1.62	\Diamond	CH ₂ N	ОСН		I		0	ı	-	79- 81
1.63	\bigcirc	CH,N O	осн		T		0	ſ	-	82- 83
65	60	50 55	40 45	35	30	25	20	10		5

Water Committee of the Committee of the

5	Physikal. Konst. (Smp. [° C])			55- 57		164–165							
10	c	1	7	1	-	-	7	1	-	-	1	m	4
15		ı	ſ	ı	ı	1	ı	ı	ı	ı	j	1	1
20	*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25				сн,осн,	сн,осн,	сн,осн,	сн,осн,	сн,осн,	СН,ОС,Н,	СН,SCH,			
30	å	Ŧ	Ħ	CH	CH	CH	СН	CH	CH	CH	СН,	Ξ	ж
35									. %		CF,		
40	ž	ОСН	ОСН	ОСН	ОСН	ОСН	ОСН	ОСН	0C,H,	SCH,	осн,сғ,	ОСН,	ОСН
45		\bigcirc		:									
50	*	CH,N	CH,N	Ħ	Ξ	Ħ	Ξ	-	Ή	Ħ	I	Ξ	Ξ
55					_	z							
60	R, R,	\Diamond	1.65	\Diamond			\bigcirc	\Diamond	\Diamond	\Diamond	\bigcirc	\bigcirc	\Diamond
65	Beispiel Nr.	1.64	1.65	1.66	1.67	1.68	1.69	1.70	1.71	1.72	1.73	1.74	1.75

Beispiel	- -	~	- Z	RS		R.	*	y	n Phy	ysikal.
	(R' R'								Ko (Sn	Konst. (Smp. (° CJ)
1.76			H	ОСН		£	0		~	
1.77	\Diamond		r	0СН,		×	0	ı	9	
1.78	1.78	±	:	осн,		H	0	CH	0	
								○		
1.79	\Diamond	-1-	I	0СН,		С,Н,	0	> ,	7	
1.80	\Diamond		Ŧ	осн,		n-C ₅ H ₁₁	0	ı	8	
1.81	\Diamond	J	СН,	осн,		n-C ₅ H ₁₁	0	ı	8	
1.82	\Diamond	-	I	0СН,		СН,	0	ı	7	
1.83	\Diamond	- .	Ξ.	осн		ĸ	0	СН	7	
1.84	\Diamond	.	Ξ.	C,H,		Ŧ	0	СН,	-	
1.85	\Diamond	<u></u>	I	i-C ₃ H ₇		I	0	ſ		
65	60	55	45 50	40	35	25	20	10	5	

Carried was resident with the Control of without Carried and Control of the Control of the William Control of the Control of t

White Child Sandardard Child

5	Physikal. Konst. (Smp. (° CJ)											66 -86
10	c	-	-	-	1	-	-	-	-	~	2	
15	*	,	ı	I	ı	1	ı	ı	1	I	1	ı
20	×	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25												
30	å	H	I	I	I	I	I	I	I	Ϊ	I	Ξ
35								- Z	; ;	ž Š	^	
40	.	n-C ₃ H,	n-C,H,	i-C,H,	1-C,H,	ո-Շչ H լո	·—					ğ
45				:								
50	~	Ŧ	I	Ξ	Ή	I	H	I	Ħ	CH,	Ξ	I
55	R, R,	^	^	^	^	^	^	^	^	^	^	^
60	Ø	0	0	0	0	0	н 💮 16:1	\bigcirc	0	\bigcirc	0	\bigcirc
65	Beispiel Nr.	1.86	1.87	1.88	1.89	1.90	1.91	1.92	1.93	1.94	1.95	1.96

Beispiel Nr.	R, R,	č	ž			ž.		×		c	Physikal. Konst. (Smp. [° CJ)
1.97	\Diamond	Ŧ	ΡĀ			ェ		0	1	2	86- 87
1.98		д	ğ			СН		0	. 1	-	
1.99	\Diamond	I	B			n-C ₃ H,		0	ı		
1.100		Ħ	Ŗ			сн		0	ı	7	
1.101	\Diamond	7	B			五		0	ı	-	
1.102	\Diamond	β	B			I		0	1		
1.103	\Diamond	~	B			CH,		0	1	-	
1.104		СН,	ĕ			H		0	1	2	
1.105	\Diamond	-	ğ			Ħ		0	i	2	
1.106	\Diamond	I	ă			СН		0	1	2	
1.107	ō	Ŧ	B			СН		0	ı	2	
1.108	⊖ F	Ħ	B		,	I		0	1	-	
65	55 60	50	45	40	35	30	25	15	10	5	•

5	n Physikal. Konst. (Smp. I° C))	-	1	-	ī	0 118-120	0	
10							CH,	
15	*		ı	I	1	H_C		پ
25	×	0	0	0	0	0	0	0
30			_	~	Ŧ	×	±	Ŧ
35		Ξ	Ξ	I	-			_
40	ž	, <u>m</u>	Ē	Br	ĕ	B	ĕ	ă
45			:					
50	æ	Ξ	=	CH, H	Е	Ξ	Ξ	н
60	R. R.			0сн,			\bigcirc	\Diamond
65	Beispiel Nr.	1.109	1.110		1.112	1.113	1.114	1.115

and the second of the second o

Berspiel Nr.	R, R,	å.	&	å.		*	,	c	Physikal. Konst. (Smp. Iº CJ)
1.116	\Diamond	СН,ОН	꾧	H		0	1	-	
1.117	\Diamond	CH,OCH,	Br	Ξ		0	ı	-	
1.118		: =	ă	Ħ		0	1	~	
1.119		± .	æ	工		0	1	-	
1.120	, ()	I	ğ	Ξ		0	t	-	
1.121		Ô ^z	В	æ		0	I	-	
1.122	\Diamond	Ξ	ОСН	Ξ		H	I	-	107
1.123	\Diamond	I	OC,H,	π		ΞZ	1	-	
1.124	\bigcirc	π	осн,	H		ΞZ	СН, СН,	0	
65	60	45 50	40	30 35	25	20	10		5

5	Physikal. Konst. (Smp. [° C])									
10	د	0	-	-	-	1	1	-	-	
15	٨	CH — CH	. 1	ı	I	1	1	ì	1	1
20	×	HZ	NCH,	ΞZ	H Z	X Z	ΞZ	H Z	ΗZ	ΗZ
25										
30	ል ያ	н	Ħ	н	I	Ξ	Ξ		Ξ	Ξ
35						7,H,				
40	В ⁵	осн,	осн,	0CH,	осн,	0 — n-C,H,	осн	осн	ОСН,	0СН,
45					CH,		·			
50	R.	π	Ŧ	()Z	\bigcirc	I	×	Ξ	I	r
55									. 5	
60	**************************************		\Diamond	\Diamond		\Diamond		\bigcirc	OCH OCH	1.133 NO,
65	Beispiel Nr.	1.125	1.126	1.127	1.128	1.129	1.130	1.131	1.132	1.133

Beispiel Nr		<u>~</u>		Sec.	% %	×		*	c	Physikal. Konst. (Smp. [° Cj)
1.134		Ξ	-	осн,	н	ΞZ	±	ı		
1.135	, i		.	осн	Ξ	ΞZ	Ŧ	ı	1	
1.136	\Diamond	-	I	n-C,H,	Ξ	HN	æ	ı	-	
1.137	\Diamond		Ξ	i-C ₃ H,	π	ΗZ	Ħ	ı	-	
1.138	\Diamond		Ŧ	n-С,Н,	H	H Z	I	1	-	
1.139	\bigcirc		I	СН,	СН,	HZ.	I	ı	-	
1.140	\Diamond	-	H	$CH - C = CH_1$	СН,	HN	I	ı	-	
1.141	\bigcirc	,	π.	n i-C,H,	C H ,	ΞZ	I	t	-	
1.142		-	н	Br	Ξ	ΞX	I	ı	-	103-105
1.143		-	-	B.	æ	Z	NCH,	ı	_	
65	60	55	45 50	35	30	25	15	10	-	5

5	Physikal. Konst. (Smp. I° CJ)											
10	c	-	1	1	1					1	~	-
15	¥	l	ı	ı	ı	I	I		ı	ı	ı	I
20	×	HZ	ΞZ	χ	ΞZ	ĭ	Ĭ		H	Ξ	I Z	ΞZ
25			5	•								
30	, å	СН	C ₂ H ₅	C,H,	CH ₂	I	Ξ		Ξ	Ξ	н	СН
35												
40	R	Br	æ	Br	B	Br	ğ		ä	B	Ü	ü
45												
50	<u>ж</u>	Ξ	Ξ	Ξ	H	I	Ħ		Ξ	Ξ	I	I
55	R, R,		\Diamond	\Diamond	\Diamond	Ţ.	О → осн,	CH,	10	△	\triangle	\Diamond
60	Y		\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc		\bigcirc	CH.	\sim	\bigcirc	10	\bigcirc
65	Beispiel Nr.	1.144	1.145	1.146	1.147	1.148	1.149		1.150	1.151	1.152	1.153

Beispiel Nr.	" " " " " " " " " " " " " " " " " " "	- -	. 7	R ⁶	ж	y	c	Physikal. Koost. (Smp. [° C])
1.154	\Diamond	¥	осн,—с≡сн	С—ОСН, 0	0	ı	-	116–120
1.155	\Diamond	Ξ	ă	C-OCH,	0	1	-	107
1.156		CH_1-N CH_2 CH_3	осн,	Ξ	0	I	-	81- 82
1.157	\Diamond	CH_1-N $N-CH_1$	осн,	ж	0	ı	1	96 -56
1.158	\Diamond	$CH_{2}-N-CH_{2}$ $CH_{3}-N-CH_{4}$ CH_{4}	осн,	Ξ	0	í	-	35- 38
1.159		○=0	осн,	#	0	1	_	97- 98
1.160	\Diamond	. ж	SCH,	I	0	0	7	56- 57
1.161	\Diamond	Ξ	SO ₂ CH,	#	0	0	-	182
65	60	45 50 55	35	25 30	20	10		5

5		Physikal. Konst. (Smp. (° CJ)	82- 84								
		c	-	-	-	-	-	7	7	-	-
10											
15		y	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20		×	0=0	o=0	o=u	0=0	o=u	0=0	0=0	0=0	СН СН
25											
30		s a	#	ェ	I	Ξ	ОСН	Ξ	I	ОСН	осн
35	Tabelle 2										
40		, A	ō	0СН,	Br	Ü	осн,	CI	B	ğ	ĕ
45											
50		ž	Ξ	x	Ŧ	Ξ	Ξ	I	Ξ	H	н
55											
60		IA LA	2.1 (О) Н				0) (
65		Beispiel Nr.	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9

Beispied Nr.	* * * * * * * * * * * * * * * * * * *		- Cc		R.	×	``	c	Physikal. Konst. (Smp. (* CJ)
2.10			Ξ	Br	'НОО.	OH C C	0	1	
2.11	\Diamond		Z CF.	ū	I	0=0	0	1	108-110
2.12	\Diamond		\Diamond	Ü	π)=U 0	0	-	
2.13	\bigcirc		-	Ü	±	=U 0	0		
2.14	\bigcirc		-	Br	Ħ	= ∪ 0	0	-	
2.15	\bigcirc		_	Br	осн	U 0	0	-	
2.16	\Diamond		СН,	Br	0СН,	=v o	0	7	
2.17	\Diamond		Ŧ	ğ	осн,	=U 0	ΗZ	-	
2.18	\Diamond		Ξ	ū	ОСН	=0	ΗZ	-	
65	60	55	45	35 40	30	20	15	10	5

5	Physikal. Konst. (Smp. f° CJ)											
10	¢		-		-	-	-	-	7	-	-	-
15	7		Ħ Z	HN	0	0	0	0	0	0	0	0
20	×	0:	=v c)=∪ o	=u c)=0 0	,=u o	∪ o	=0	CH ₂	CH ₂	CH2
25					≡СН		-CH ₃	≡СН				
30	* *		x	H	осн,—с≡сн	\/		OCH₁—C≡CF	осн,	Br	Br	ОСН
35												
40	ج ج		æ	ō	ĕ	Æ ,	B	Br	ОСН	ОСН	Ξ	осн
45				:								
50	<u>م</u>		π	Ξ	I	Œ	Ξ	I	π	I	Ξ	Ξ
55	جر ً <u>ج</u> ج											
55 60	ispiel R ¹			\bigcirc	\Diamond	\bigcirc	\bigcirc	\Diamond	\bigcirc	\bigcirc	\Diamond	\bigcirc
65	Beispiel Nr.		2.19	2.20	2.21	2.22	2.23	2.24	2.25	2.26	2.27	2.28

Beispiel Nr.	R, R,	ж *	g.	·	φ. ,			*	c	Physikal. Konst. (Smp. [° C])
2.29		н	н		ОСН		СН,	0	_	
2.30	\bigcirc	I	Ξ		ğ		сн Осн,	0	-	
2.31	\Diamond	Ξ			ğ		СН,	ΗZ	-	
				·						
65	. 60	50	40	35	30	25	15	10		5

5		Physikal. Konst. (Smp. [° C])	130–131						93- 94			
10		c	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-
15		a		1	ı	1	I	ı	ı	ı	ı	ı
20		×	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25												
30		å										
35	Tabelle 3		СН,СН,СН,	сн,сн,сн,	сн,сн,сн,	сн,сн,сн,	сн,сн,сн,	сн,сн,сн,	сн,сн,сн,	сн,сн,сн,	сн,сн,сн,	сн,сн,сн,
40		R\$		Ŭ	O	O	J	J	J	O	Ü	O
45												
50		я. •	н	I	Ξ	Ξ	I	I	Ξ	_	B	СН
55				-CI	<u>(r.</u> 1	ي ت	Ţ	-СН,				
60			\bigcirc	\Diamond		Ū	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
65		Beispiel Nr.	3.1	3.2	3.3	3.4 CI CI	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10

Beispiel Nr.	R. R.	R' R'	*	R ^S		A.	×		٨	c	Physikal. Konst. (Smp. [° C])
	\bigcirc		н		СН,СН,СН,		0		CH CH,	0	
	\bigcirc		: =		сн,сн,сн,		0		ж С	0	
3.13			I		сн,сн,сн,		0		CH, CH,	0	
	\Diamond		I		сн,сн,сн,		0		\circ	0	
3.15	\Diamond		О сн,		сн,сн,сн,		0		I	-	93- 96
3.16	\bigcirc		Ξ		сн,сн,сн,		Z		ı	-	147-148
3.17			I		сн,сн,сн,		Z		ı	-	
3.18			π		сн,сн,сн,		Z		l	-	
3.19	\bigcirc		I		сн, s с н,		0		1	-	152-154
65	60	55	45	40	35	30	25	20	10		5

5	Physikal. Konsl. (Smp. (° CJ)										
10	e	-	-	-	-	-	-	-	~	-	-
15	*	ı	1	ł	ı	ł	ł	ı	ı	ı	1
20	×	0	0	z	0	0	0	0	z	0	O
25											
30	å.			CH,	CH,	CH,	CH,	_=	چ.	н,	,сн,
35		осн,сн,	оснасн	CH ₂ —S—CH ₂	CH1-S-CH1	CH,—S—CH,	CH ₁ —S—CH ₁	S—CH ₂ CH ₂	S—CH ₂ CH ₂	sсн,сн,сн,	s—сн,сн,сн,
40	R ⁵										
45				:		\/	\bigcirc			÷	
50	ŗ.	H	I	Ξ	_	CH1	CH ₂ —]	Ξ	Ξ	I	x
55	8 .		ō								
60	R. R.	0		\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	3.29 СС1
65	Beispiel Nr.	3.20	3.21	3.22	3.23	3.24	3.25	3.26	3.27	3.28	3.29

										-
Beispiel Nr.			*	ጅ	%		×	>	c	Physikal. Konst. (Smp. ° C])
3.30			Ŧ		S—СН,СН,СН,		z	,	-	86 -96
3.31	\bigcirc		Ŧ		S—CH,CH,CH,		0	1	က	
3.32	\bigcirc		, ±		(CH ₂),		0	1	_	
3.33	\bigcirc		Ħ		(CH ₂),		0	1	2	
	NO			•						
3.34	\bigcirc		×		(CH ₂),		0	ı	-	
3.35			×		(CH ₁),		z	ı	-	
3.36			(O)→CH,		(СН),		0	1	-	
3.37	3.37		$\bigcirc CH_{i}$ CH_{i}		(СН,),	,	0	1		
3.38	\Diamond		ж		(CH ₂) ₅		0	ı	-	
3.39	\bigcirc		Ŧ		S-СH-СH, СH,		0	1	-	
65	60	55	45 50	40	30 35	25	20	10		5

5	Physikal. Konst. (Smp. f° CJ)								
10	c	-	-	1	-	-		-	-
15	ų	ı	ţ	1	1	1	1	ı	1
20	ĸ	0	0	z	0	0	0	z	0
25									
30	%	-сн сн,	CH_2	S	v		S - 1	S	.с.—сн ₂ - н
35		S—CH ₂ —	N—CH,—CH, CH,	сн=сн−s	C==C-S 	C = C - S	C == C -S 	C === C S 	СН2—С= Н
40	ž a	ļ							
45									
50	<u>.</u>	Ξ	Ξ	Ξ	E	Ξ	π	H	Ξ
55								F +	÷
60	Beispiel R¹ R⁴ Nr. R³		\bigcirc	\bigcirc		\bigcirc	\bigcirc	CH,	
65	Beispiel Nr.	3.40	3.41	3.42	3.43	3.44	3.45	3.46	3.47

Beispiel Nr.	R, R,	Α.		٠.	å		×	>-	c	Physikal. Konst. (Smp. I° CJ)
	ວ໌									
3.48	ē,	I		$CH_1 - C - CH_1$ $CH_1 - CH_2$	-сн, сн,		0	ı		
3.49	\Diamond	Ξ	:	$CH_{1}-N-CH_{2}$ $-$ CH_{3}	—СН ₂		0	ſ	-	
3.50	\bigcirc	π		CH, CH, CH,	CH,—N—CH,—CH, ———————————————————————————————		0	I	-	,
3.51	\bigcirc	I		CH,—N—CH,CH,	-сн,сн,		Z	ı	~	
3.52	\bigcirc	I					0	ı	-	156
65	55	50	45	35 40	30	25	20	10		5

C. Biologische Beispiele

Beispiel 1

Weizenpflanzen der Sorte "Diplomat" wurden ca. 4 Wochen nach Aussaat mit wäßrigen Suspensionen der erfindungsgemäßen Verbindungen tropfnaß behandelt.

Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Pseudocercosporella herpotrichoides inokuliert. Die Pflanzen wurden danach bei 16-18°C und ca. 90-100% rel. Luftfeuchte gehalten.

Nach einer Inkubationszeit von ca. 4 Wochen konnte die Befallsauswertung der Versuchspflanzen vorgenommen werden. Der Wirkungsgrad wurde aus dem Befallsgrad im Vergleich zu den unbehandelten, infizierten Kontrollpflanzen ermittelt und ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Verbindungen gem. Beispiel	Wirkungsgrad in % bei ppm	l gegenüber Pseudocerce Wirkstoff	osporella herpotrichoides
	250	125	60
	-		
1.1	100	100	100
1.14	100	100	100
1.15	100	68	
1.23	100	100	100
1.39	80	65	
1.47	100	100	97
1.66	100	100	100
1.122	100	100	100
2.1	100	100	65
3.30	100	80	65
unbehandelte, infizierte Pflanzen		0	

Beispiel 2

Ca. 14 Tage alte Ackerbohnen der Sorte "Harz Freya" oder "Frank's Ackerperle" wurden mit wäßrigen Suspensionen der beanspruchten Verbindungen tropfnaß behandelt.

Nach Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Sporensuspension (1,5 Mio Sporen/ml) von Botrytis einerea (BCM-resistenter Stamm) inokuliert. Die Pflanzen wurden in einer Klimakammer bei 20-22°C und ca. 99% rel. Luftfeuchte weiterkultiviert. Die Infektion der Pflanzen äußert sich in der Bildung schwarzer Flecke auf Blättern und Stengeln. Die Auswertung der Versuche erfolgte ca. 1 Woche nach Inokulation.

Der Wirkungsgrad der Prüfsubstanzen wurde prozentual zur unbehandelten, infizierten Kontrolle bonitiert und ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Verbindungen gem. Beispiel	Wirkungsgrad g in % bei ppm W	gegenüber Botrytis cinerea irkstoff
	250	125
1.1	100	100
1.14	100	95
1.24	100	97
1.39	100	95
1.47	100	90
1.122	100	90
unbehandelte, infizierte Pflanze	en	0

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I,

65

60

35

45

5

10

15

20

55

60

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} \\
R^{3} \\
R \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Y - (CH_{1})_{n} \\
C \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{4} \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{4} \\
\end{array}$$

worin

 R^1 , R^2 , R^3 = unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Thiocyano, (C_1-C_4) Alkyl, Cyano- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkyl, Cyano- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkyl, Dihydroxy- (C_1-C_4) alkyl, C1-C4)Alkylcarbonylamino, Halo- (C_1-C_4) alkyl, Hydroxy- (C_1-C_4) alkyl, Dihydroxy- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio, Halo- (C_1-C_4) alkyl, Halo (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio, Halo- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio- (C_1-C_4) Alkyl, (C_3-C_9) Cycloalkyl, (C_3-C_9) Cycloalkyl- (C_1-C_4) Alkyl, (C_3-C_9) Cycloalkyl- (C_1-C_4) Alkyl substituiert sein können, (C_1-C_4) Alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch (C_1-C_4) Alkyl substituiert sein können, (C_1-C_4) Alkyl-axionoxyl- $(C_1-C$

R¹, R² und/oder R³ gegebenenfalls zusammen einen gesättigten, teilweise ungesättigten oder aromatischen Carbocyclus oder Heterocyclus mit den Heteroatomen O, N, S, Si oder P mit 4 bis 10 Ringgliedern,

 $\begin{array}{lll} R^4 &=& Wasserstoff, & Halogen, & (C_1-C_4)Alkyl, & Hydroxy-(C_1-C_4)alkyl, & Dihydroxy-(C_1-C_4)alkyl, & Cyano-(C_1-C_4)alkyl, & Halo-(C_1-C_4)alkyl, & Halo-(C_1-C_4)alkyl,$ (C_1-C_4) Alkylthio, Halo- (C_1-C_4) alkylthio, Halo- (C_1-C_4) alkylthio- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_2 - C_6)$ Alkenyl, $(C_2 - C_6)$ Alkinyl, $(C_1 - C_4)$ Alkylamino- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_1 - C_4)$ Dialkylamino- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_3 - C_9)$ Cycloalkylamino- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_3 - C_9)$ Cycloalkyl, $(C_3 - C_9)$ Cycloalkyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_3 - C_9)$ Heterocycloalkyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch $(C_1 - C_4)$ Alkyl substituiert sein können, (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylaminocarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Dialkylaminocarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylcarbonyl, (C_1-C_4) Haloalkylcarbonyl, (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4) Haloalkoxycarbonyl, (C_1-C_4) Alkylthiocarbonyl, (C_1-C_4) Haloalkylthiocarbonyl, Aminocarbonyl, (C_1-C_4) Alkylaminocarbonyl, (C_1-C_4) Haloalkylaminocarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylmercapto (C₁ - C₄)alkyl, gegebenenfalls substituierter 5- oder 6-gliedriger Heteroaromat, gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylketo- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyloxycarbonyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylamino- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyphenyl- (C_1-C_4) alkyl, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil (Heteroaromat) bis zu dreifach durch Halogen, Ester, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkylthio, (C_1-C_4) Haloalkyl, (C_1-C_4) Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann, und Halo in den Substituenten ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten kann,

 $R^{5} = \text{Halogen, } (C_{1}-C_{4})\text{Alkyl, } (C_{1}-C_{5})\text{Alkoxy, } \text{Hydroxy-}(C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } \text{Dihydroxy-}(C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } \text{Cyano-}(C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } \text{Halo-}(C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } (C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } \text{Halo-}(C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } \text{Halo-}(C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } \text{Halo-}(C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } (C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } (C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } (C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } (C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } (C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } \text{Inio-}(C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } (C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } (C_{3}-C_{5})\text{Cycloalkyl-} (C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } (C_{3}-C_{5})\text{Cycloalkyl-} (C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } (C_{3}-C_{5})\text{Heterocycloalkyl-} (C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } (C_{3}-C_{5})\text{Cycloalkyl-} (C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } (C_{3}-C_{5})\text{Heterocycloalkyl-} (C_{1}-C_{4})\text{alkyl, } (C_{1}-C_{4})\text{alkyl,$

DE 40 29 654

gebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl- $(C_1 - C_4)$ alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylketo- (C_1-C_4) alkyl, Phenyloxycarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylamino- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyphenyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Ester, (C1 - C4)Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkylthio, (C_1-C_4) Haloalkyl, (C_1-C_4) Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann, und Halo in den Substituenten ein- oder mehrfach durch Halogenatome bedeuten kann.

 R^6 = Wasserstoff, Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, Hydroxy- (C_1-C_4) alkyl, Dihydroxy- (C_1-C_4) alkyl, Cyano- (C_1-C_4) alkyl, Halo- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, Halo- (C_1-C_4) alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio, Halo- (C_1-C_4) alkylthio, Halo- (C_1-C_4) alkylthio- (C_1-C_4) alkylthio- $(C_1-C_4)\text{alkyl}, (C_2-C_6)\text{Alkenyl}, (C_2-C_6)\text{Alkinyl}, (C_1-C_4)\text{Alkylamino-}, (C_1-C_4)\text{Dialkylamino}, (C_3-C_9)\text{Cycloalkylamino-}, (C_1-C_4)\text{Alkylamino-}, (C$ lamino- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_3 - C_9)$ Cycloalkyl, $(C_3 - C_9)$ Cycloalkyl, $(C_3 - C_9)$ Heterocycloalkyl-(C₁-C₄)alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch (C₁-C₄)Alkyl substituiert sein können, (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylaminocarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Dialkylaminocarbonyl- (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkylcarbonyl, (C_1-C_4) Haloalkylcarbonyl, (C_1-C_4) Alkyloxycarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Haloalkyloxycarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Alkylthiocarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Haloalkylthiocarbonyl, Aminocarbonyl, (C_1-C_4) Alkylaminocarbonyl, (C_1-C_4) Haloalkylaminocarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenylketo-(C₁ - C₄)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyloxycarbonyl- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylmercapto- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylmercapto- (C_1-C_4) alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylmercaptonoxyphenyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylmercapto- $(C_1 - C_4)$ alkyl, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Ester, $(C_1 - C_4)A_1$ kyl, $(C_1 - C_4)$ Alkoxy, $(C_1 - C_4)$ Alkylthio, $(C_1 - C_4)$ Haloalkyl, $(C_1 - C_4)$ Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann, und Halo in den Substituenten ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten kann.

R⁵ und R⁶ gegebenenfalls zusammen einen gesättigten, teilweise ungesättigten oder aromatischen Carbocyclus oder Heterocyclus mit den Heteroatomen O, N, S, Si oder P mit 4 bis 10 Ringgliedern,

 $X = O, S, NH, N-(C_1-C_4)Alkyl, C=O, C=S oder CR^7R^8$

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

 R^7 , R^8 = unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, $(C_1 - C_4)$ Alkyl oder $(C_1 - C_4)$ Alkoxy,

 $Y = O, NH, N-(C_1-C_4)Alkyl$ oder CR^9R^{10} , wenn X = C=O, C=S oder CR^7R^8 bedeutet, oder CR^9R^{10} oder

entfällt, wenn X = 0, S, NH oder N- $(C_1 - C_4)$ Alkyl bedeutet,

 R^9 , R^{10} = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_9) Alkyl, Cyano- (C_1-C_4) alkyl, Halo- (C_1-C_4) alkyl, $\label{eq:hydroxy-(C_1-C_4)alkyl, Dihydroxy-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy-(C_1-C_4)alkyl, Halo-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)alkyl, (C_2-C_6)Alkenyl, (C_1-C_4)alkyl, (C_2-C_6)Alkenyl, (C_1-C_4)alkyl, (C_2-C_6)Alkenyl, (C_1-C_4)alkyl, (C_2-C_6)Alkenyl, (C_1-C_4)alkyl, (C_$ (C_2-C_6) Alkinyl, (C_1-C_4) Alkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Dialkylamino- (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_9) Cycloal $kylamino-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Cycloalkyl, (C_3-C_9)Cycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Heterocycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Heterocycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Heterocycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Heterocycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Heterocycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Heterocycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Heterocycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Heterocycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl-(C_1-C$ (C₁-C₄)alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch (C₁-C₄)Alkyl substituiert sein können, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylamino- $(C_1 - C_4)$ alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyphenyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Ester, $(C_1 - C_4)Al$ kyl, $(C_1 - C_4)$ Alkoxy, $(C_1 - C_4)$ Alkylthio, $(C_1 - C_4)$ Haloalkyl, $(C_1 - C_4)$ Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann, und mit Halo in den Substituenten ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten kann,

R9 und R10 gegebenenfalls zusammen einen gesättigten oder teilweise ungesättigten Carbocyclus oder Heterocyclus mit den Heteroatomen O, N, S, Si oder P mit 4 bis 10 Ringgliedern und

n = eine Zahl von 0 bis 8 bedeuten, sowie deren Säureadditionssalze.

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, worin

R¹, R², R³ = unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano. Thiocvano. (C_1-C_4) Alkyl, Cyano- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkylamino, (C_1-C_4) Alkylamino, (C_1-C_4) Alkyl, Halo (C_1-C_4) Alkylamino, Halo- (C_1-C_4) Alkylthio, Halo- (C_1-C_4) Alkylthio, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, (C_1-C_4) Alkylamino- (C_1-C_4) Alkyla cloalkyl, (C3-C9)Heterocycloalkyl-(C1-C4)alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch $(C_1-C_4)Alkyl$ substituiert sein können, $(C_1-C_4)Alkoxycarbonyl-(C_1-C_4)alkyl, <math>(C_1-C_4)Alkyl$ aminocarbonyl- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_1 - C_4)$ Alkylcarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, $(C_1 - C_4)$ Alkylaminocarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-(C₁-C₄)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy-(C₁-C₄)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylketo-(C₁-C₄)alkyl, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Ester, $(C_1-C_4)Alkyl$, $(C_1-C_4)Alkoxy$, $(C_1-C_4)Alkyl$ thio, (C_1-C_4) Haloalkyl, (C_1-C_4) Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann, und Halo in den Substituenten ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten kann,

R¹, R² und/oder R³ gegebenenfalls zusammen einen gesättigten, teilweise ungesättigten oder aromatischen Carbocyclus oder Heterocyclus mit den Heteroatomen O, N, oder S mit 4 bis 10 Ringgliedern,

 R^4 = Wasserstoff, Halogen, $(C_1 - C_4)$ Alkyl, Dihydroxy- $(C_1 - C_4)$ alkyl, Hydroxy- $(C_1 - C_4)$ alkyl, $(C_1 - C_4)$ Al

1.8

```
kylthio, Perhalo-(C_1-C_4)alkylthio, (C_2-C_6)Alkenyl, (C_2-C_6)Alkinyl, (C_1-C_4)Alkylamino-(C_1-C_4)alkyl,
  (C_1 - C_4)Dialkylamino-(C_1 - C_4)alkyl,
                                                                                                        (C_3-C_9)Cycloalkylamino-(C_1-C_4)alkyl,
                                                                                                                                                                                                                               (C_3 - C_9)Cycloalkyl,
  (C_3-C_9)Cycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Heterocycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, wobei die cyclischen Reste bis
  zu dreifach durch (C1-C4)Alkyl substituiert sein können, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenen-
  falls substituiertes Phenylcarbonyl, gegebenenfalls substituierter 5- oder 6gliedriger Heteroaromat, wobei
  unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil (Heteroaromat) bis zu dreifach durch
  Halogen, Ester, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy, (C_1-C_4)Alkylthio, (C_1-C_4)Haloalkyl, (C_1-C_4)Haloalkoxy, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Haloalkoxy, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Haloalkoxy, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Haloalkoxy, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Haloalkyl, (C_1-C_
 oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann, und Halo in den Substituenten ein- oder
 mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten kann,
R<sup>5</sup> = Halogen, (C_1-C_4)Alkyl, (C_1-C_4)Alkoxy, Hydroxy-(C_1-C_4)alkyl, Dihydroxy-(C_1-C_4)alkyl, Cyano-(C_1-C_4)alkyl, Halo-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)alkyl, Halo-(C_1-C_4)alkyl, Halo-(C_1-C_4)alkyl, Halo-(C_1-C_4)alkyl, Halo-(C_1-C_4)alkyl, Halo-(C_1-C_4)alkyl, Halo-(C_1-C_4)alkyl, (C_2-C_6)Alk, Halo-(C_1-C_4)alkyl, Halo-(C_1-C_4)alkyl, (C_2-C_6)Alk, Halo-(C_1-C_4)alkyl, Halo-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)alkyl, Halo-(C_1-C_4)alkyl, Halo-
 no-(C1-C4)alkyl,
                                                             (C_1-C_4)Dialkylamino-(C_1-C_4)alkyl,
                                                                                                                                                                            (C_3-C_9)Cycloalkylamino-(C_1-C_4)alkyl,
 (C_3-C_9)Cycloalkyl, (C_3-C_9)Cycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Heterocycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, wobei die
 cyclischen Reste bis zu dreifach durch (C_1-C_4)Alkyl substituiert sein können, (C_1-C_4)Alkylcarbonyl,
 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, ge-
 gebenenfalls substituiertes Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, ge-
 gebenenfalls substituiertes Phenyl-(C1 - C4) alkoxy, wobei unter gegebenenfalls substituiert zu verstehen ist,
 daß der Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Ester, (C_1 - C_4)Alkyl, (C_1 - C_4)Alkoxy, (C_1 - C_4)Alkylthio,
 (C1-C4)Haloalkyl, (C1-C4)Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano substituiert sein kann und
 Halo in den Substituenten ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten kann,
R^6 = \text{Wasserstoff, Halogen, } (C_1 - C_4) \text{Alkyl, Hydroxy-} (C_1 - C_4) \text{alkyl, Perhalo-} (C_1 - C_4) \text{alkyl, } (C_1 - C_4) \text{alky
 (C_2-C_6)Alkenyl, (C_2-C_6)Alkinyl, (C_1-C_4)Alkylamino, (C_1-C_4)Dialkylamino, (C_3-C_9)Cycloalkylamino,
(C_1-C_4)Alkylamino-(C_1-C_4)alkyl, (C_1-C_4)Dialkylamino-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Cycloalkylamino-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Cycloalkyl, (C_3-C_9)Cycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, (C_3-C_9)Heterocycloalkyl-(C_1-C_4)alkyl, wobei die cyclischen Reste bis zu dreifach durch (C_1-C_4)Alkyl substituiert sein können, (C_1-C_4)Alkyl-
 carbonyl, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl,
 noxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy-
 (C_1-C_4)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy-(C_1-C_4)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-
 (C_1 - C_4)alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyphenyl-(C_1 - C_4)alkyl, wobei unter gegebenenfalls sub-
 stituiert zu verstehen ist, daß der Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Ester, (C1 – C4) Alkyl, (C1 – C4) Al-
 koxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Haloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Haloalkoxy oder einfach durch Nitro oder Cyano
 substituiert sein kann, und Halo in den Substituenten ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert
 bedeuten kann,
 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gegebenenfalls zusammen einen gesättigten, teilweise ungesättigten oder aromatischen Carbocy-
 clus oder Heterocyclus mit den Heteroatomen O, N oder S mit 4 bis 10 Ringgliedern,
X = O, NH, N-(C_1 - C_4)Alkyl, S, C = O, C = S oder CR^7R^8
 R^7, R^8 = unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, (C_1 - C_4)Alkyl oder (C_1 - C_4)Alkoxy,
 Y = O, NH, N-(C_1-C_4)Alkyl oder CR^9R^{10}, wenn <math>X = C = O, C = S oder CR^7R^8 bedeutet, oder CR^9R^{10} oder
 entfällt, wenn X = 0, S, NH oder N-(C_1 - C_4)Alkyl bedeutet,
 R^9, R^{10} = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1 - C_9)Alkyl oder durch Halogen, (C_1 - C_4)Alkyl oder
(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy gegebenenfalls substituiertes Phenyl,
 R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> gegebenenfalls zusammen einen gesättigten oder teilweise ungesättigten Carbocyclus oder
 Heterocyclus mit den Heteroatomen O, N oder S mit 4 bis 10 Ringgliedern,
 n = eine Zahl von 0 bis 4 bedeuten, sowie deren Säureadditionssalze.
 3. Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, worin
 R^1, R^2, R^3 = unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro oder (C_1 - C_4)Alkoxy,
 R^4 = Wasserstoff, Jod, Brom, (C_1 - C_4)Alkyl, Dialkylamino-(C_1 - C_4)alkyl, Phenyl-(C_1 - C_4)alkyl-(C_1 - C_4)alkyl-
kylamino-(C1-C4)alkyl, im Phenylteil (Heteroaromat) durch Halogen, (C1-C4)Alkyl, (C1-C4)Alkoxy oder
Perhalo-(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)alkyl gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridinyl,
R^5 = \text{Halogen}, (C_1 - C_4) \text{Alkyl}, (C_1 - C_4) \text{Alkoxy}, \text{Phenyl}, (C_1 - C_4) \text{alkoxy}, (C_1 - C_4) \text{Alkinyloxy}, (C_
mercapto oder (C_1 - C_4)Alkylsulfonyl,
R^6 = \text{Wasserstoff}, (C_1 - C_4) \text{Alkyl}, (C_1 - C_4) \text{Alkoxy-}(C_1 - C_4) \text{alkyl oder}(C_1 - C_4) \text{Alkoxy-carbonyl},
                                                                                                                                                                                                                                                                                            55
R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gegebenenfalls zusammen einen Teil eines gesättigten oder ungesättigten Cyclus mit 5 oder 6
Ringgliedern, bei dem ein Kohlenstoff durch ein S substituiert sein kann,
X = C = 0, O oder NH,
Y = O oder NH, wenn X = C = O ist,
 Y = entfällt, wenn X = O oder NH ist und
n = eine Zahl von 0 bis 2 bedeuten.
4. Verbindungen der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> =
unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br oder OCH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> = Wasserstoff, R<sup>5</sup> = Cl, Br, OCH<sub>3</sub> oder OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,
R^6 = Wasserstoff oder - OCH_2 - CH_2, X = C = O, O oder NH und Y = O oder NH, wenn X = C = O oder
entfällt, wenn X = O oder NH bedeuten.
5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1
bis 4, worin Y=O, NH oder N(C_1-C_4)AIkyl und X = C=O, C=S oder CR^7R^8 bedeuten, dadurch
```

gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel II

worin Hal = Chlor oder Brom bedeutet, mit Verbindungen der Forme) III

$$HY-CH_2-C \equiv C-R^4$$
 (III)

umsetzt, oder, falls in der Formel I $Y = CR^9R^{10}$ bedeutet oder Y entfällt und X = O, S, NH oder $N-(C_1-C_4)$ Alkyl bedeutet, Verbindungen der Formel IV

$$R^{4}$$
 R^{3}
 R^{4}
 R^{4}
 R^{5}
 R^{4}
 R^{5}

worin Hal = Chlor oder Brom bedeutet, mit Verbindungen der Formel V

$$R^{10}$$
 $|$
 $HX - C - (CH_2)_0 - C \equiv C - R^4 \quad (V)$
 R^9

umsetzt, und wenn R⁴ = H bedeutet, den Wasserstoff gegebenenfalls gegen Halogen austauscht.

6. Fungizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 enthalten.

7. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Bekämpfung von Schadpilzen.

8. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese oder die von ihnen befallenen Pflanzen, Flächen oder Substrate eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 appliziert.